

# Über neue Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs und Phosphors

von

FRANZ J. RANKL

1960



ÜBER NEUE SCHWEFELVERBINDUNGEN DES

KOHLENSTOFFS UND PHOSPHORS

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt  
von  
Franz J. Rankl  
aus  
München

---

November 1960



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt  
2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1960

Meinen lieben Eltern

Jedes Ziel ist ein partikulares,  
vorläufiges, überholbares.

Karl Jaspers

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1958 bis Mai 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Max SCHMIDT durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Priv. Doz. Dr. Max S c h m i d t ,

möchte ich an dieser Stelle für die mir jederzeit bereitwillig erteilten Ratschläge, sowie für seine Anregungen und die bei der Durchführung der Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln danke ich gleichzeitig dem Vorstand unseres Instituts,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon W i b e r g

sehr herzlich.

Ferner danke ich Herrn Dipl.-Chemiker Markus Wieber und Herrn cand.chem. Fritz Wagner für ihre Mithilfe auf präparativem Gebiet. Fräulein H. Hummel danke ich für die zuverlässige Anfertigung der IR-Spektralanalysen.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                                     | Seite  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A. Aufgabenstellung . . . . .                                                                       | 1      |
| B. Beschreibung der Ergebnisse . . . . .                                                            | 2 - 58 |
| I. Umsetzungen der Trithiokohlensäure mit Chlor-<br>Schwefel-Verbindungen . . . . .                 | 2      |
| 1. Reaktionen von $\text{H}_2\text{CS}_3$ mit Chlorsulfanen . . . . .                               | 2      |
| a. Literatur und Allgemeines . . . . .                                                              | 2      |
| b. Analysenmethoden . . . . .                                                                       | 4      |
| c. Vorversuche . . . . .                                                                            | 6      |
| d. Quantitative Umsetzungen mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . . . . .                                   | 6      |
| . Darstellung von $(\text{CS}_5)_x$ . . . . .                                                       | 6      |
| . Eigenschaften des $(\text{CS}_5)_x$ . . . . .                                                     | 9      |
| . Infrarot-Untersuchungen des Polymeren . . . . .                                                   | 11     |
| . Verwendbare Lösungsmittel zur Darstellung<br>von $(\text{CS}_5)_x$ . . . . .                      | 12     |
| . Darstellung von ringförmigem $\text{C}_2\text{S}_{10}$ . . . . .                                  | 13     |
| e. Quantitative Umsetzungen mit $\text{SCl}_2$ . . . . .                                            | 14     |
| . Darstellung von polymerem $(\text{CS}_4)_x$ . . . . .                                             | 15     |
| . Eigenschaften des $(\text{CS}_4)_x$ . . . . .                                                     | 15     |
| . Darstellung einer Ringverbindung $\text{C}_2\text{S}_8$ . . . . .                                 | 16     |
| f. Zusammenfassung . . . . .                                                                        | 17     |
| 2. Reaktionen der Trithiokohlensäure mit Schwefel-<br>oxychloriden . . . . .                        | 18     |
| a. Umsetzung mit Thionylchlorid . . . . .                                                           | 18     |
| . Allgemeines . . . . .                                                                             | 18     |
| . Ergebnis der Umsetzungen . . . . .                                                                | 19     |
| b. Umsetzung mit Sulfurylchlorid . . . . .                                                          | 20     |
| . Allgemeines . . . . .                                                                             | 20     |
| . Ergebnis der Umsetzungen . . . . .                                                                | 20     |
| c. Zusammenfassung . . . . .                                                                        | 22     |
| 3. Reaktionen der Trithiokohlensäure mit Chlorsulfon-<br>säure und Schwefeltrioxyd . . . . .        | 23     |
| a. Umsetzung mit Chlorsulfonsäure . . . . .                                                         | 23     |
| . Allgemeines . . . . .                                                                             | 23     |
| . Ergebnis der Umsetzungen . . . . .                                                                | 24     |
| . Eigenschaften der neuen Säure . . . . .                                                           | 26     |
| . Darstellung von $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot \text{ClSO}_3\text{H}$ . . . . . | 27     |

|                                                                                                  | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| b. Umsetzung mit Schwefeltrioxyd . . . . .                                                       | 28    |
| . Allgemeines . . . . .                                                                          | 28    |
| . Ergebnis der Umsetzungen . . . . .                                                             | 28    |
| . Darstellung von $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot 2 \text{SO}_3$ . . . . .      | 29    |
| . Molekulargewichtsbestimmung . . . . .                                                          | 30    |
| c. Zusammenfassung . . . . .                                                                     | 31    |
| 4. Versuche zur Darstellung von Dithiokohlensäure .                                              | 31    |
| II. Umsetzungen der Thiophosphorsäuren mit Chlorsulfanen                                         | 33    |
| 1. Reaktion der Monothiophosphorsäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_2$ . .                            | 33    |
| a. Literatur und Allgemeines . . . . .                                                           | 33    |
| b. Analysenmethoden . . . . .                                                                    | 36    |
| . Phosphorbestimmung . . . . .                                                                   | 36    |
| . Schwefelbestimmung . . . . .                                                                   | 37    |
| c. Umsetzung von Monothiophosphorsäure und ihren<br>Salzen mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . . . . . | 37    |
| . mit $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ . . . . .                                                 | 37    |
| . mit $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$ . . . . .                                                | 38    |
| . mit $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ . . . . .                                                  | 39    |
| d. Umsetzung der Monothiophosphorsäure mit $\text{SCl}_2$                                        | 42    |
| e. Zusammenfassung . . . . .                                                                     | 44    |
| 2. Reaktionen der Tetrathiophosphorsäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_2$                             | 45    |
| a. Allgemeines . . . . .                                                                         | 45    |
| b. Umsetzung der Tetrathiophosphorsäure mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$                              | 47    |
| c. Umsetzung der Tetrathiophosphorsäure mit $\text{SCl}_2$                                       | 50    |
| d. Zusammenfassung . . . . .                                                                     | 51    |
| III. Umsetzung der Thioarsensäuren mit Chlorsulfanen . .                                         | 52    |
| 1. Reaktionen der Monothioarsensäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_2$ . .                             | 52    |
| a. Literatur und Allgemeines . . . . .                                                           | 52    |
| b. Ausgangsprodukte und Analysenmethoden . . . .                                                 | 53    |
| c. Umsetzung mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . . . . .                                               | 54    |
| 2. Reaktionen der Tetrathioarsensäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_2$ . .                            | 55    |
| a. Allgemeines . . . . .                                                                         | 55    |
| b. Ausgangsprodukte . . . . .                                                                    | 56    |
| c. Umsetzung von $\text{H}_3\text{AsS}_4$ mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . . . . .                  | 56    |
| 3. Zusammenfassung . . . . .                                                                     | 57    |
| IV. Umsetzungen der Thioantimon- und Thiozinnsäuren mit<br>Chlorsulfanen . . . . .               | 57    |

|                                                                                             | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| C. Beschreibung der Versuche . . . . .                                                      | 59    |
| I. Umsetzungen der Trithiokohlensäure mit Chlor-Schwefel-Verbindungen . . . . .             | 59    |
| 1. Reaktionen von Trithiokohlensäure mit Chlorsulfanen . . . . .                            | 59    |
| a. Darstellung der Ausgangssubstanzen . . . . .                                             | 59    |
| b. Vorversuche . . . . .                                                                    | 60    |
| c. Quantitative Umsetzungen mit $S_2Cl_2$ . . . . .                                         | 62    |
| d. Quantitative Umsetzungen mit $SCl_2$ . . . . .                                           | 74    |
| 2. Reaktionen von Trithiokohlensäure mit Schwefel-oxychloriden . . . . .                    | 78    |
| a. Umsetzung mit Thionylchlorid . . . . .                                                   | 78    |
| b. Umsetzung mit Sulfurylchlorid . . . . .                                                  | 80    |
| 3. Reaktionen von Trithiokohlensäure mit Chlorsulfonsäure und mit Schwefeltrioxyd . . . . . | 83    |
| a. Umsetzung mit Chlorsulfonsäure . . . . .                                                 | 83    |
| b. Umsetzung mit Schwefeltrioxyd . . . . .                                                  | 89    |
| 4. Versuche zur Darstellung von Dithiokohlensäure . . . . .                                 | 92    |
| II. Umsetzungen der Thiophosphorsäuren mit Chlorsulfanen . . . . .                          | 93    |
| 1. Reaktionen der Monothiophosphorsäure mit $S_xCl_2$ . . . . .                             | 93    |
| a. Darstellung der Ausgangssubstanzen . . . . .                                             | 93    |
| b. Analysenmethoden . . . . .                                                               | 94    |
| c. Reaktionen mit $S_2Cl_2$ . . . . .                                                       | 96    |
| d. Reaktionen mit $SCl_2$ . . . . .                                                         | 104   |
| 2. Reaktionen der Tetrathiophosphorsäure . . . . .                                          | 107   |
| a. Ausgangssubstanzen . . . . .                                                             | 107   |
| b. Umsetzung mit $S_2Cl_2$ . . . . .                                                        | 109   |
| c. Umsetzung mit $SCl_2$ . . . . .                                                          | 112   |
| III. Umsetzungen der Thioarsensäuren mit Chlorsulfanen . . . . .                            | 114   |
| 1. Reaktion der Monothioarsensäure mit $S_xCl_2$ . . . . .                                  | 114   |
| a. Ausgangsprodukte . . . . .                                                               | 114   |
| b. Umsetzung von $H_3AsO_3S$ mit $S_2Cl_2$ . . . . .                                        | 116   |
| 2. Reaktion der Tetrathioarsensäure mit $S_xCl_2$ . . . . .                                 | 119   |
| a. Ausgangssubstanzen . . . . .                                                             | 119   |
| b. Umsetzung von $H_3AsS_4$ mit $S_2Cl_2$ . . . . .                                         | 119   |
| D. Zusammenfassung . . . . .                                                                | 121   |
| E. Literatur . . . . .                                                                      | 125   |



## A. A U F G A B E N S T E L L U N G

In einer Reihe von Untersuchungen der letzten Jahre hatte sich immer wieder herausgestellt, daß an Schwefel gebundenes Halogen sehr leicht mit ebenfalls an Schwefel gebundenem Wasserstoff unter Halogenwasserstoff-Abspaltung zu reagieren vermag, wobei eine S-S-Bindung entsteht.

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, dieses Reaktionsprinzip am Beispiel freier Thiokohlensäure sowie freier Thiophosphorsäuren und Schwefelchloriden anzuwenden. Im folgenden wird beschrieben, wie diese Aufgabe gelöst werden konnte.



## B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

### I. Umsetzungen von Trithiokohlensäure mit Chlor-Schwefel-Verbindungen

#### 1. Reaktionen von $\text{H}_2\text{CS}_3$ mit Chlorsulfanen

##### a) Literatur und Allgemeines

Die Trithiokohlensäure und ihre Salze erweckten schon frühzeitig das Interesse der Chemiker. W.C.ZEISE<sup>1)</sup> beobachtete bereits im Jahre 1824, daß Schwefelkohlenstoff mit löslichen Sulfiden reagiert. J.J.BERZELIUS<sup>2)</sup> untersuchte die Produkte genauer und erkannte, daß die erhaltenen Salze Schwefelanalogs der Carbonate sind. Er stellte von den meisten der damals bekannten Metalle Trithiocarbonate her. BERZELIUS wies bereits darauf hin, daß es wegen der Instabilität der Salze schwer ist, die freie Säure darzustellen. Seither beziehen sich viele Veröffentlichungen auf die Bildung von Trithiocarbonaten der verschiedensten Metalle. Im Jahre 1862 wiederholte A.HUSEMANN<sup>3)</sup> die Versuche von BERZELIUS und stellte dabei auch den Äthylester der Trithiokohlensäure dar. I.G. O'DONOGHUE und Z.KAHAN<sup>4)</sup> war es dann vorbehalten, die freie Säure bei der Behandlung der Trithiocarbonate mit eisgekühlter Mineralsäure rein zu erhalten. Sie beschrieben die Thiokohlensäure als ein oranges Öl, das bei Zimmertemperatur in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt, aber umgekehrt nicht aus den beiden Bestandteilen synthetisiert werden kann.

Der vollkommene Ersatz der Sauerstoffatome der Kohlensäure durch Schwefelatome bringt wesentliche Änderungen der Eigenschaften der Trithiokohlensäure mit sich. Die eigenartigste Erscheinung ist dabei, daß die Thiokohlensäure im Gegensatz zu ihrem Sauerstoffanalogon in freiem Zustande existenzfähig ist. Wenn sie auch bei Zimmertemperatur bald in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt, so läßt sich die bei  $-30.5^{\circ}\text{C}$  kristallisierte Säure doch einige Tage unzersetzt aufbewahren. Auch Lösungen in Aceton, Äther oder Chloroform sind einige Stunden bei Raumtemperatur gut haltbar.

Dagegen war es bis heute nicht möglich, die Mono- oder Dithiokohlensäure, bei denen also nur ein bzw. zwei Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, darzustellen. Lediglich die

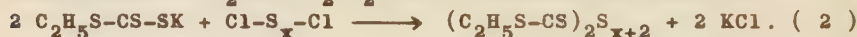
Ester und einige Salze sind von diesen Säuren bekannt. Andererseits kann man in ~~einem~~ Mol Trithiokohlensäure noch ein weiteres Mol Schwefel auflösen und erhält dabei die Perthiokohlensäure  $H_2CS_4$ .

Verwendet wird die Trithiokohlensäure hauptsächlich in Form ihrer Salze bisher in der analytischen Chemie zur Fällung von Antimon, Molybdän, Eisen und anderen Metallen. Sonst fand die Thiokohlensäure in der anorganischen Chemie nur wenig Beachtung. Lediglich der Amerikaner D. TWISS veröffentlichte im Jahre 1927 eine Arbeit über aliphatische Polysulfide<sup>5)</sup>. Er ließ Chlordithiocarbonat auf eine ätherische Suspension von Kaliumäthyltrithiocarbonat nach der Gleichung:

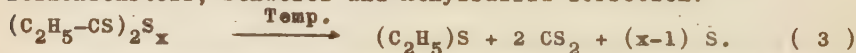


einwirken und erhielt das Monosulfid des Äthyledithioformates.

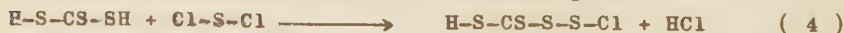
Das Disulfid dagegen stellte TWISS durch Oxydation des Kaliumäthyltrithiocarbonates mit Jod und die höheren Sulfide durch Reaktion mit  $SCl_2$  bzw.  $S_2Cl_2$  nach folgender Gleichung her:



Die erhaltenen Produkte beschrieb D. TWISS als nicht destillierbare rote Öle, die sich beim Erhitzen unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Äthylsulfid zersetzen:

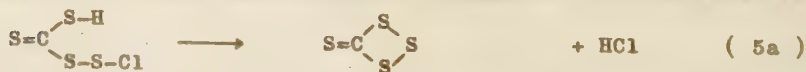


Nach dieser Arbeit erschien es von Interesse, wie die freie Trithiokohlensäure und ihre Salze mit den Chlorsulfanen reagieren und welche Produkte hierbei erhalten werden. Auf Grund der zweifachen Basizität der Säure bzw. des Salzes waren mehrere Reaktionsmöglichkeiten zu erwarten. Ein Mol Trithiokohlensäure konnten dabei immer mit 1 Mol Chlorsulfan umgesetzt werden, wobei der erste Reaktionsschritt eindeutig ist:



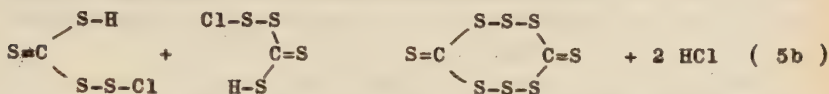
Im weiteren Verlauf ergeben sich dann aber verschiedene Möglichkeiten zur Weiterreaktion:

- a) eine intramolekulare HCl-Abspaltung würde einen Vierring ergeben, der aber aus sterischen Gründen zu verwirklichen ist.

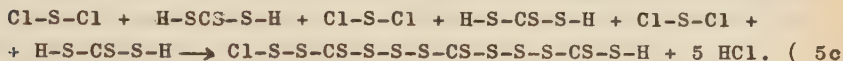


- b) eine intermolekulare HCl-Abspaltung. Zwischen zwei Molekülen

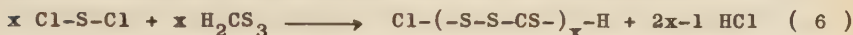
des nach Gleichung 4 erhaltenen Säurechlorids könnte durch HCl-Abspaltung ein Achtring gebildet werden, der den sterischen Möglichkeiten entsprechen würden:



- c) eine dritte Reaktionsmöglichkeit, die zu einem kettenförmigen Produkt führt, muß schließlich noch erwähnt werden. Hierbei kann zwischen beliebigen Sulfan- und Trithiokohlensäuremolekülen HCl-Abspaltung eintreten, weswegen diese Reaktionsart größere Chancen als die beiden ersten genannten besitzt.



Als Summenformel ergibt sich für die Kettenreaktion:



Die hierbei entstehenden Ketten mit reaktionsfähigen -S-H und -S-Cl Endgruppierungen haben dann die Möglichkeit, sich "in den Schwanz zu beißen" und große Ringe zu bilden.

Nach diesen theoretischen Erwägungen wäre es denkbar, durch entsprechende Versuchsbedingungen entweder nach der Reaktionsmöglichkeit b Achtringe, oder nach c lange Ketten bzw. große Ringe bevorzugt zu bilden.

Als Ausgangssubstanz wurde in den folgenden Versuchen Bariumtrithiocarbonat verwendet, das nach der Vorschrift von G.BRAUER<sup>6)</sup> aus Bariumhydrogensulfid und Schwefelkohlenstoff hergestellt wurde (Versuch 1):



Neben dem Bariumsalz wurde dann in weiteren Umsetzungen die freie Säure verwendet. Hierbei wurde zur Darstellung der Trithiokohlensäure die von I.G.O'DONOGHUE und Z.KAHAN beschriebene Methode zur Freisetzung der Säure auf das Bariumsalz angewandt. Danach kann mit eisgekühlter, etwa halbkonzentrierter Salzsäure in 50%iger Ausbeute reine trockene Trithiokohlensäure gewonnen werden (Versuch 2).

#### b) Analysemethoden

Für die Anwendung der Trithiokohlensäure und ihrer Salze in den nachfolgenden Versuchen ist es oft notwendig, die Reak-

tionssubstanzen in streng stöchiometrischen Mengen zusammenzugeben. Es erschien daher wichtig, eine schnelle, dabei aber exakte Bestimmungsmethode für die Säure und ihre Salze zu haben. Zu diesem Zweck wurde das jodometrische Titrationsverfahren nach folgender Gleichung:



untersucht. Die zu untersuchende Probe trägt man mit etwas Aceton als Lösungsvermittler in überschüssige 0,1n Jodlösung, die mit Bicarbonat versetzt ist, ein. Der Überschuß an Jod wird nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure dann mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert (Versuch 3). Wie die Ergebnisse zeigen, gibt diese Methode gut reproduzierbare und schnell zu ermittelnde Werte für den Gehalt einer Lösung an  $\text{H}_2\text{CS}_3$ . In gleicher Weise läßt sich auch der Gehalt an  $\text{BaCS}_3$  gut bestimmen. Nur läßt man hierbei das Aceton und das Bicarbonat weg. Dafür säuert man mit 1 ml Eisessig an, so daß das Salz in Lösung geht.

Ferner sollen oft wiederkehrende quantitative Analysen der Reaktionsprodukte hier vorweggenommen werden, so daß später immer nur kurz darauf verwiesen zu werden braucht.

#### Quantitative Schwefelbestimmung:

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird in eine Wurzschmitt-Bombe eingewogen. Man gibt dann noch  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und einige Tropfen Glykol dazu. Nachdem die Bombe gut verschlossen ist, wird sie mit einer Gasflamme gezündet. Unter Schmelzen des Inhalts wird dabei sämtlicher Schwefel zu Sulfat oxydiert, so daß man den Inhalt mit Wasser auflösen und das Sulfat mit einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung in üblicher Weise fällen und quantitativ bestimmen kann (Versuch 4).

#### Quantitative Chloridbestimmung:

Die zu untersuchende Substanz wird in derselben Weise wie bei der Schwefelbestimmung mit der Wurzschmitt-Bombe aufgeschlossen. Die erhaltene alkalische Lösung wird dann mit Essigsäure neutralisiert, das Peroxyd verkocht und mit 2 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzt. Man kann das Chlorid nach Volhard mit 0,1 n  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gegen Natriumchromat als Indikator titrieren. Da fast immer nur wenig

Chlorid in den zu untersuchenden Proben enthalten ist, wird meist mit einer Mikrobürette titriert, um den Umschlagspunkt möglichst genau festzustellen (Versuch 5).

### c) Vorversuche

In gleicher Weise wie die freie Säure (Gleichung 6) müßte auch das Bariumsalz mit Chlorsulfanen reagieren, nur daß statt HCl hierbei  $\text{BaCl}_2$  entsteht. Die Reaktion ließe sich vereinfacht wie folgt darstellen:



In einem Vorversuch wurde deshalb Bariumtrithiocarbonat vorgegeben und dazu etwas  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Wärmeentwicklung und ein leichtes Zischen deuten darauf hin, daß dabei eine Reaktion eintrat. Leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff bezeugt allerdings eine Zersetzung des Thiocarbonats, so daß für einen besseren Überblick der Reaktion mildere Bedingungen, wie äußere Kühlung und Anwendung verdünnter Lösungen angebracht erscheinen. Das orange Reaktionsprodukt war für eine genauere Untersuchung nicht geeignet. Mit Wasser ließ sich lediglich  $\text{BaCl}_2$  herauslösen.  $\text{BaCS}_3$ , das in geringen Mengen in Wasser löslich ist, war nicht mehr nachweisbar (Versuch 6).

Setzt man die freie Trithiokohlensäure in den Versuch ein, so hat das den Vorteil, daß der entstehende gasförmige Chlorwasserstoff entweichen kann. Es müßte dann, wenn die Reaktion in der gewünschten Richtung nach Gleichung 6 verläuft, das reine Produkt zurückbleiben. Wie der Versuch 7 zeigt, entsteht beim Zusammengeben von Chlorsulfan und Trithiokohlensäure auch tatsächlich HCl-Gas, das aber durch Zersetzung der Säure noch mit  $\text{H}_2\text{S}$  vermischt ist. Ein durch HCl-Abspaltung entstandenes Produkt muß daher noch mit Schwefelkohlenstoff vermengt sein, weswegen eine genauere Analyse zwecklos erscheint. Außerdem waren die beiden Ausgangssubstanzen nicht stöchiometrisch zusammen gegeben worden. Man ersieht aber auch aus diesem Versuch aus der durch Wärmeentwicklung bedingten Zersetzung der Thiokohlensäure, daß die Umsetzung nur in verdünnter und gekühltem Reaktionsmedium Erfolg zeigen kann.

### d) Quantitative Umsetzungen mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$

#### α) Darstellung von $(\text{CS}_5)$

Wegen der besseren Handhabung und größeren Stabilität wurde

im nächsten Versuch wieder das Bariumsalz eingesetzt. Es wurde diesmal in Äther mit einem Rührer emulgiert und mit einer Eis-Kochsalzmischung der Kolben auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Eine äquivalente Menge Dischwefeldichlorid wurde ebenfalls in Äther gelöst und langsam zugetropft (Versuch 8). Die Emulsion verfärbte sich dabei von gelb nach rot. Nach Abfiltrieren des Äthers erhielt man ein Produkt, das nur kurze Zeit pulverig blieb und dann schnell zu einer zäh plastischen Masse zusammenfiel. An der Luft ist diese Substanz somit zum Unterschied von der eingesetzten  $\text{BaCS}_3$  offensichtlich nicht stabil. Da auch  $\text{BaCl}_2$  in Äther unlöslich ist, mußte die erhaltene Substanz somit  $\text{BaCl}_2$ , nicht umgesetztes  $\text{BaCS}_3$  und das Reaktionsprodukt enthalten. Eine Trennung erschien schon wegen des instabilen Verhaltens nicht möglich. Es wurde deshalb noch das Ätherfiltrat untersucht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte aber außer etwas  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und Schwefel kein weiteres Produkt isoliert werden.

Nach der Schwierigkeit mit der heterogenen Reaktion des Bariumtrithiocarbonats erschien es für die Übersicht zweckmäßiger, die freie Trithiokohlensäure in ätherischer Lösung einzusetzen. Bei  $-50^{\circ}\text{C}$  wurde die  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Lösung langsam unter Rühren zuge- tropft, wobei sich schon nach kurzer Zeit ein orangener Niederschlag abschied. Gleichzeitig entwich eine große Menge Chlorwasserstoff. Nach beendetem Zutropfen der äquivalenten Menge  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurde der Niederschlag abgenutscht (Versuch 9). Aber bereits auf dem Filter fiel die anfangs pulverige Substanz immer mehr zu einem plastischen Klumpen zusammen. An der Oberfläche entstanden durch austretendes  $\text{HCl}$ -Gas kleine Bläschen und gaben dem Produkt ein schaumgummiartiges Aussehen. Die qualitative Untersuchung ergab, daß mit Wasser sich etwas Chlorid und Sulfid herauslösen läßt, sonst aber mit anderen Lösungsmitteln keine wesentliche Veränderung des Produktes eintritt. Auch mit Schwefelkohlenstoff konnten nur Spuren von Schwefel gelöst werden, während der plastische Stoff selbst ungelöst blieb (Versuch 10).

Einen besseren Aufschluß über die Substanz erhielt man durch die quantitative Untersuchung (Versuch 11). Neben 88,5% Schwefel wurde noch ein Chlorgehalt von etwa 4,2% ermittelt. Nach der Gleichung 6 würde dieses Ergebnis angenähert mit dem dort postulierten Reaktionsprodukt übereinstimmen. Nimmt man näm-

lich ein  $\text{Cl}-(\text{S}-\text{S}-\text{CS}-\text{S}-\text{S})_{\frac{5}{2}}\text{H}$  an, so entspricht diesem Produkt ein Schwefelgehalt von 89,3% und ein Chlorgehalt von 3,96%. Umgekehrt lassen sich das durchschnittliche Molekulargewicht und die mittlere Kettenlänge eines  $\text{Cl}(\text{CS}_5)_x\text{H}$  aus dem gefundenen Chlorgehalt ermitteln. Darnach hat  $x$  den Wert 4,7, wenn man den oben gefundenen Cl-Wert von 4,2% einsetzt. Dem entspricht ein Schwefelgehalt von theoretisch 89% und da 88,5% gefunden wurden, liegt die Differenz durchaus innerhalb der möglichen Fehlergrenze.

Nach den erhaltenen Analysenwerten kann die orange Substanz in ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung mit der Formel  $\text{Cl}(\text{CS}_5)_{4,7}\text{H}$  wiedergegeben werden. Die anfangs pulverige und später immer mehr plastisch werdende Konsistenz des Produktes ist sicher den noch reaktionsfähigen Chlor- und Wasserstoffendungen zuzuschreiben.

Neben Äther kann auch Chloroform als Lösungsmittel für die Umsetzung verwendet werden (Versuch 12). Das Ergebnis ist in diesem Falle dasselbe. Die Analyse der erhaltenen Substanz ergab eine Bruttozusammensetzung von  $\text{Cl}(\text{CS}_5)_{3,6}\text{H}$  (Versuch 13). Dem Aussehen nach war zwar die Substanz mit der in Versuch 9 dargestellten identisch; die durchschnittliche Kettenlänge war jedoch kleiner. Da dieselben Ausgangssubstanzen wie in Versuch 9 eingesetzt wurden und die Versuchsbedingungen dieselben waren, konnte für die Veränderung der Kettenlänge  $x$  nur das Lösungsmittel oder die vielleicht verkürzte Reaktionszeit verantwortlich sein. Es lag zwar nahe, daß Spuren von Chloroform den Chlorgehalt der Substanz erhöhten und damit den Wert  $x$  erniedrigten, trotzdem sollte die Veränderung der Reaktionszeit nicht ganz außer Acht gelassen werden. Aus diesem Grunde wurde wieder in Chloroform eine Umsetzung durchgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß nach beendetem Zutropfen der  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Lösung noch 3 Stunden bei tiefer Temperatur und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde (Versuch 14). Überraschender Weise blieb diesmal die Pulverform der abfiltrierten Substanz erhalten und veränderte sich auch nach tagelangem offenen Liegen nicht bemerkbar.

### 3) Eigenschaften des $(CS_5)_x$ -

Genauen Aufschluß konnte jedoch erst die quantitative Untersuchung des getrockneten orangen Pulvers ergeben. Der gefundene Schwefelgehalt mit 92,9% näherte sich dem theoretischen Wert von 93,2% für ein reines  $CS_5$  recht beträchtlich. Der Chlorgehalt blieb dafür unter 0,5%, was entweder auf sehr lange Ketten oder größere Ringe schließen läßt (Versuch 15). Trotz der Unsicherheit in dieser Frage wurde ein Chlorgehalt von 0,5% einmal für die Molekulargewichtsbestimmung verwendet mit der Annahme, daß nur kettenförmige Polymere vorliegen. Es errechnet sich dann ein Molekulargewicht von rund 7100 und eine durchschnittliche Länge der Ketten von 40  $CS_5$ -Einheiten.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der Unlöslichkeit der neuen Verbindung nicht durchgeführt werden.

Bei weiteren Untersuchungen (Versuch 16) erwies sich die neuartige Substanz bei Raumtemperatur als äußerst stabil und selbst von starken Säuren und Laugen nicht angreifbar. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes begann bei 155° unter Sintern eine Zersetzung und erst bei 195° konnte vollständige Verflüssigung festgestellt werden. Daß die Substanz im Vakuum Schwefelkohlenstoff abgab, wurde beim Öffnen eines evakuierten Exsikkators, in dem eine Probe einige Tage aufbewahrt lag, durch Geruch nachgewiesen.

Neben Schwefel mußte die Substanz noch etwa 6,8% Kohlenstoff bei einer formalen Zusammensetzung von  $(CS_5)_x$  enthalten. Verbrennungsanalysen können zur Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes jedoch nur dann durchgeführt werden, wenn höchstens 40% Schwefel enthalten sind. Eine quantitative Kohlenstoffanalyse schied deshalb aus dem Bereich des Möglichen. Für die quantitative Untersuchung der Substanz konnte aber noch die Zersetzung herangezogen werden (Versuch 17). Eine eingewogene Menge (8,2 g) an Polymerem  $(CS_5)_x$  wurde bei etwa 180° zersetzt und die gasförmigen Produkte in mit flüssiger Luft gekühlten Fallen aufgefangen. Dabei wurden 3,05 g Schwefelkohlenstoff als gasförmiges Zersetzungsprodukt ermittelt. Theoretisch wären 3,62 g Schwefelkohlenstoff nach der Zersetzungsgleichung



zu erwarten gewesen. Der 4,69 g betragende Rückstand wurde als Schwefel bestimmt. Dieser Wert kam dem theoretischen von 4,58 g sehr nahe. Daß etwas zu wenig Schwefelkohlenstoff gefunden wurde, liegt wohl an der großen Flüchtigkeit dieser Verbindung.

Um noch mehr über das chemische Verhalten des Polymeren  $(CS_5)_x$  zu erfahren, wurde die Reaktion dieser Verbindung mit Sulfit-Ionen untersucht. Kettenförmiger Schwefel kann bekanntlich mit nucleophilen Agenzien aufgespalten und abgebaut werden. M.SCHMIDT und G.TALSKY<sup>7)</sup> verwendeten diese Erkenntnis, indem sie u.a. die Sulfit-Ionenreaktion zur quantitativen Bestimmung kettenförmiger Schwefelverbindungen, wie Sulfane und Sulfansulfonsäuren, benutzten. Da auch bei der Verbindung  $(CS_5)_x$  eine Schwefelkette vorliegt, wobei nach jeweils vier Schwefelatomen eine  $=CS$ -Gruppe kommt, müßte mit Sulfit ebenfalls eine Abbaureaktion eintreten. Wie man aus dem Versuch 18 ersieht, wird  $(CS_5)_x$  nach zweistündigem Kochen auch tatsächlich von Sulfit zu Thiosulfat abgebaut. Die quantitativen Bestimmungen ergaben aber sehr unterschiedliche Werte bei der Titration des gebildeten Thiosulfats mit 0,1 n Jodlösung. Die Abbaureaktion des Produktes konnte also nicht einheitlich erfolgt sein. Würde man nämlich annehmen, daß drei Schwefelatome der Kette abgebaut werden und die restlichen zwei am Kohlenstoff hängen bleiben, dann müßte sich bei der anschließenden Bestimmung mit Jodlösung ein Prozentgehalt für Schwefel von 55,8 in Bezug auf eingesetzte Substanz ergeben. Tatsächlich aber wurden immer um einige Prozent höhere Werte ermittelt. Schuld daran trug anscheinend der Schwefelkohlenstoff, der nicht in der erwarteten Weise entstand, sondern, wie aus anderen Reaktionen bekannt ist, in wässriger alkalischer Lösung teilweise zu Kohlenoxysulfid hydrolysiert wurde. In den Abbaureaktionen von Versuch 18 hatte das Sulfit also die Schwefelkette nicht nur bis zum Schwefelkohlenstoff abgebaut, sondern teilweise sogar noch weiter bis zum COS. Da dieser Abbau aber nicht quantitativ erfolgte, wurden bei der Titration mit Jodlösung unterschiedliche Schwefelwerte erhalten. Durch stärkere alkalische Lösung und Aufsetzen eines Rückflußkühlers auf den Reaktionskolben sollte nun verhindert werden, daß Schwefelkohlenstoff entweichen kann-

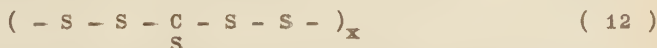


chungen ergeben haben, konnte man mit einem Spektralfotometer die Substanz auf charakteristische Banden untersuchen und mit den Messungen von SCOTT und CULLOUGH vergleichen.

In unserem Falle wurde ein Perkin-Elmer-Gerät Modell 21 verwendet. Da von dem  $(CS_5)_x$  keine Lösungen zu erhalten waren, wurde die Substanz mit Kaliumbromid verpreßt, um die nötige Verdünnung zu erhalten. Für die Messungen wurde dann zur Auflösung der Banden ein NaCl-Prisma verwendet (Versuch 25). Dabei wurden charakteristische Banden im Bereich von 2 bis  $15\mu$  gefunden, die zum besseren Vergleich mit den bereits bekannten in  $cm^{-1}$  umgerechnet wurden. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen den aus der Literatur entnommenen Bandenwerten gegenüber gestellt und gleich nach Bindungsarten aufgeteilt:

| Bindungsart: | gefundene Werte: | Literaturwerte:  |
|--------------|------------------|------------------|
| C=S          | 1065 $cm^{-1}$   | 1050 $cm^{-1}$   |
|              | 1180 $cm^{-1}$   | 1200 $cm^{-1}$   |
| C-S          | 810 $cm^{-1}$    | 803 $cm^{-1}$    |
| C-S-S        | 170 $cm^{-1}$    | 180 $cm^{-1}$    |
|              | 285 $cm^{-1}$    | 275 $cm^{-1}$    |
| S-S          | 360 $cm^{-1}$    | um 400 $cm^{-1}$ |

Berücksichtigt man, daß mit  $(CS_5)_x$  nur Festkörpermessungen durchgeführt werden konnten, während z.B. SCOTT und CULLOUGH jeweils mit verdünnten Lösungen gearbeitet haben, so kann man sagen, daß die beiden obigen Reihen gut übereinstimmen. Die Annahme, daß die orange Substanz, die nach den Ausgangssubstanzen zu erwartende Struktur



besitzt, ist durch die Spektralfotometrie somit aufs neue erhärtet worden.

#### d) Verwendbare Lösungsmittel zur Darstellung von $(CS_5)_x$ -

Schon in Versuch 14 wurde ein sehr reines oranges Pulver von

der Formel  $(CS_5)_x$  erhalten. Bei dieser Umsetzung wurde Chloroform als Lösungsmittel für die Ausgangssubstanzen verwendet. Nach den vorangegangenen Versuchen mußten aber auch andere Lösungsmittel für die Reindarstellung einer polymeren Substanz verwendbar sein. Als nächstes wurde in Versuch 21 absoluter Äther eingesetzt und wie schon in den Vorversuchen wurde auch hierbei ein sehr reines und stabiles Pulver in einer Ausbeute von ca. 90% gewonnen. Noch besser erschien Schwefelkohlenstoff, in dem das Produkt ebenfalls nicht löslich ist, als Verdünnungsmittel für die Reaktion geeignet, da dieser eventuell entstehenden Schwefel gleich herauslösen konnte. Diesmal wurde aber kein Pulver erhalten. Das Produkt war durch Schwefelkohlenstoff aufgequollen (Versuch 22) und konnte erst beim Trocknen im Vakuum pulverförmig erhalten werden, so daß die Darstellungsmethode komplizierter wurde.

Zweifelsohne können auch noch andere Lösungsmittel für die Reaktion verwendet werden. Wichtig ist nur, daß sowohl Trithiokohlensäure als auch Dischwefeldichlord gut darin löslich sind, und daß kein Wasser enthalten ist. Im Hinblick auf den relativ leichten Trocknungsprozess von Äther und Chloroform erscheinen aber diese beiden Lösungsmittel für die Darstellung von  $(CS_5)_x$  am geeignetsten.

### E) Darstellung von ringförmigen $C_2S_{10}$

In der Einleitung wurde in Gleichung 5 b schon die Möglichkeit einer intermolekularen HCl-Abspaltung zwischen zwei jeweils bestimmten  $SCl_2$ - und  $H_2CS_3$ -Molekülen erwogen. Mit  $S_2Cl_2$  würde nach dieser Reaktionsweise ein Zehring entstehen:



Von dieser Verbindung kann man annehmen, daß sie in einem der üblichen Lösungsmittel wenigstens zu einem gewissen Grade löslich ist. Da nun in den vorangegangenen Versuchen jeweils ohne Erfolg auf gelöste Anteile gesucht wurde und die pulverigen

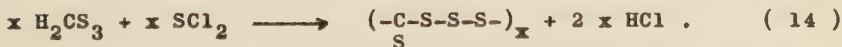
Anteile der Reaktionen unlöslich sind, ist nicht anzunehmen, daß in einer der Umsetzungen niedermolekulare Ringe gebildet wurden.

Bei organischen Ringschlußreaktionen hilft man sich in der Weise, daß man sehr große Verdünnungen der Ausgangssubstanzen anwendet, wenn die Polymerisationsreaktion in konzentrierten Lösungen vorherrscht. Dieses Verdünnungsprinzip auf obige Reaktion angewandt, müßte die Möglichkeit der Ringbildung zwischen zwei Trithiokohlensäure- und zwei Chlorsulfanmolekülen schaffen. Je geringer dabei die Konzentration der Lösung ist, desto wahrscheinlicher müßte diese Reaktionsmöglichkeit werden.

In den Versuchen 23 und 24 wurden sowohl 1%-ige als auch 0,5%-ige Lösungen der beiden Ausgangsstoffe eingesetzt. Obwohl einmal Trithiokohlensäure und im zweiten Versuch das Chlorsulfan vorgegeben und jeweils der andere Reaktionspartner zugetropft wurde, konnten wiederum nur unlösliche polymere Produkte gewonnen werden. Es mußte somit angenommen werden, daß eine Ringverbindung  $C_2S_{10}$  aus sterischen Gründen nicht möglich ist und deshalb auch unter Bedingungen, die die Ringschlußreaktion fördern, nicht gebildet werden kann.

#### e) Quantitative Umsetzungen mit $SCl_2$

Während mit  $S_2Cl_2$  Reaktionsprodukte erhalten wurden, bei denen eine C=S-Gruppe immer mit einer Schwefelkette von vier Schwefelatomen alterniert, können mit  $SCl_2$  nur Produkte mit jeweils drei Schwefelatomen als Zwischenglieder auftreten. Es werden also Substanzen mit der Summenformel  $(CS_4)_x$  erhalten:



Das Dichlormonosulfan wurde für die nachfolgenden Versuche in einer möglichst großen Reinheit benötigt, um genau definierte Produkte zu erhalten. Es wurde deshalb nach der Vorschrift von G. BRAUER<sup>9)</sup> aus dem  $S_2Cl_2$  durch Einleiten von trockenem Chlor dargestellt. Nach zweimaligem Destillieren zeigt das erhaltene  $SCl_2$  einen exakten Siedepunkt von  $60,5^\circ$  (Versuch 26). Für die Versuche wurde immer nur frisch destilliertes Monosulfan

eingesetzt, da beim Stehen der dunkelroten Flüssigkeit leicht wieder Chlor abgespalten und das Disulfan entsteht.

#### $\alpha$ ) Darstellung von polymerem $(CS_4)_x$

Auf Grund der gewonnenen Erfahrung aus den Versuchen mit  $S_2Cl_2$  konnte bei der Umsetzung mit  $SCl_2$  gleich mit der Reindarstellung eines  $(CS_4)_x$  begonnen werden (Versuch 27). Das in Chloroform dargestellte Produkt ist etwas heller als das  $(CS_5)_x$ , fällt aber sonst in derselben pulverigen Form nach etwa fünfständiger Umsetzung an. Auch in absolutem Äther (Versuch 32) wurde ein ebenso reines Produkt mit einer Ausbeute von 87% gewonnen.

#### $\beta$ ) Eigenschaften des $(CS_4)_x$

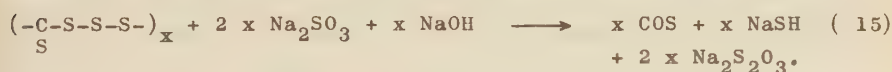
Die quantitative Schwefelbestimmung (Versuch 28) ergab einen Durchschnittswert von 90,2% Schwefel. Berücksichtigt man, daß noch geringe Mengen Chlor in der Substanz sind, so stimmt der ermittelte Schwefelwert sehr gut mit der Theorie (91,4%) überein. Auf Grund des Chlorgehaltes von 0,9% wurde wieder wie schon beim  $(CS_5)_x$  eine Molekulargewichtsbestimmung und eine Ermittlung der Kettenlänge aufgebaut. Darnach beträgt bei einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 4000 die mittlere Kettenlänge der Moleküle rund 28  $CS_4$ -Einheiten. Diese Berechnung gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß lediglich kettenförmige Produkte vorliegen.

Auch  $(CS_4)_x$  konnte in keinem der üblichen Lösungsmitteln, nicht einmal spurenweise, gelöst werden (Versuch 29). Dieser Umstand erschwerte die Untersuchung der weiteren Eigenschaften dieser beiden Substanzen und verhinderte z.B. die kryoskopische oder die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung. Auch gegen starke Laugen und Säuren verhält sich  $(CS_4)_x$  sehr stabil und wird erst in der Siedehitze allmählich zersetzt. Der geringere Schwefelgehalt in der Substanz, bzw. die um ein Schwefelatom kürzere Kette gegenüber dem  $(CS_5)_x$  bedingt auch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes und des Zersetzungspunktes. So fängt die Substanz schon bei 155°C un-

ter Zersetzung zu sintern an und bei 170°C ist sie vollkommen geschmolzen, während dies beim analogen schwefelhöheren Produkt erst bei 195°C der Fall ist.

Die quantitative Zersetzung (Versuch 30) wurde wieder in der Weise durchgeführt, daß eine bestimmte Menge der Substanz in einem Kölbchen erhitzt und der entstehende Schwefelkohlenstoff in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Fallen aufgefangen wurde. Dabei wurde bei einer Einwage von 5,67g Substanz 2,89g Schwefelkohlenstoff anstatt 3,08g nach der Theorie erhalten. Als Rückstand blieben 2,72g anstatt 2,59g. Daß es sich hierbei um nahezu reinen Schwefel handelt, wurde durch eine Analyse bewiesen. Bei einer Rückstandseinwage von 27,4mg wurden 27mg Schwefel, d.s. 98,7% gefunden. Das in den Fallen aufgefangene Zersetzungs gas wurde durch den Siedepunkt ( 43°C ) und die gelbe Fällung mit Ba(SH)<sub>2</sub> als Schwefelkohlenstoff nachgewiesen. Damit ist auch durch die Zersetzungsprodukte (zwei Mol Schwefel kommen auf 1 Mol Schwefelkohlenstoff) die Zusammensetzung des (CS<sub>4</sub>)<sub>x</sub> bewiesen.

Daneben dient aber auch noch der nucleophile Abbau der Schwefelketten mit Sulfit, wie er schon beim (CS<sub>5</sub>)<sub>x</sub> durchgeführt wurde, als weiterer Beweis für die angenommene Struktur:



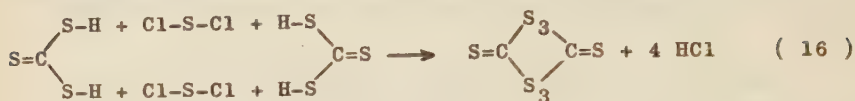
Entsprechend obiger Gleichung wurde bei der Titration der Abbauprodukte mit 0,1 n Jodlösung ein Verhältnis von zwei Thiosulfat zu einen Sulfid festgestellt. Außerdem waren die nach dieser Gleichung geforderten Mengen an Thiosulfat und Sulfid der eingesetzten Substanz äquivalent.

Da die IR-Spektralanalyse keine neuen Erkenntnisse über die Struktur mehr bringen konnte, wurden bei der Substanz (CS<sub>4</sub>)<sub>x</sub> keine Schwingungsfrequenzen gemessen. Die Genauigkeit der chemischen Analysenmethoden war in diesem Falle durch die physikalischen nicht mehr zu überbieten.

#### γ) Darstellung einer Ringverbindung C<sub>2</sub>S<sub>8</sub>

Zwar war schon bei der Umsetzung mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vergebens versucht worden, nach dem Verdünnungsprinzip eine Ringverbindung C<sub>2</sub>S<sub>10</sub>

darzustellen. Da aber mit  $\text{SCl}_2$  nach der Gleichung



ein Achtring entstehen mußte, sollte der Versuch nicht unterlassen werden, evtl. diese Verbindung darzustellen. Wenn auch der Zehnring  $\text{C}_2\text{S}_{10}$  aus der Umsetzung mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wohl aus sterischen Gründen nicht existent ist, so sollte doch in Analogie zum Achtring des Schwefels die Bildung des  $\text{C}_2\text{S}_8$  vielleicht eher möglich sein. Freilich liegen die Verhältnisse gegenüber dem reinen Schwefel insoferne anders, als zwei Schwefelatome durch  $\text{C=S}$ -Gruppen ersetzt sind und deshalb die veränderten Bindungswinkel keinen unbedingten Vergleich zulassen.

In Versuch 33 wurden jedenfalls 0,5%-ige Lösungen von  $\text{SCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{CS}_3$  langsam unter beständigem Rühren zusammengetropft. Bei organischen Ringschlußreaktionen genügen im allgemeinen solche Verdünnungen wie die hier gewählten. Bei der Aufarbeitung des Filtrats, das nach dem Absaugen des gebildeten orangen Niederschlags von polymerem  $(\text{CS}_4)_x$  erhalten wurde, konnte aber keine niedermolekulare Ringverbindung gefunden werden. Es muß somit angenommen werden, daß auch  $\text{C}_2\text{S}_8$  aus sterischen Gründen nicht gebildet werden kann.

#### f) Zusammenfassung

Die vorliegenden Versuche zeigten, daß bei der Umsetzung von Trithiokohlensäure mit Chlorsulfanen  $\text{S}_a\text{Cl}_2$  je nach dem Schwefelgehalt der Sulfane polymere Produkte der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{CS}_{3+a})_x$  erhalten werden. Die Produkte sind stabile, orangegefärbte Pulver, deren Zusammensetzung und Struktur durch quantitative Analysen, durch Sulfitabbau, Zersetzung und IR-Untersuchung bewiesen werden konnten. Die quantitative thermische Zersetzung der Produkte tritt zwischen 150 und  $200^\circ\text{C}$  zu Schwefel und Schwefelkohlenstoff ein. Bei längerem Stehen nehmen die orangen Pulver einen leichten Geruch nach Schwefelkohlenstoff an. Neben den polymeren Produkten konnten keine niedermolekularen Ringverbindungen bei den Versuchen

dargestellt werden. Dieser Umstand läßt sich auf sterische Schwierigkeiten der Ringbildung zurückzuführen.

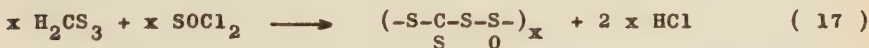
## 2. Reaktionen von Trithiokohlensäure mit Schwefeloxychloriden

### a) Umsetzung mit Thionylchlorid

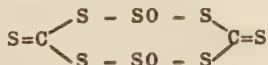
#### α) Allgemeines

Neben den Chlorsulfanen besitzt auch die'Gruppe der Schwefeloxychloride, als deren Vertreter Thionyl- und Sulfurylchlorid zu nennen sind, eine reaktive Chlor-Schwefel-Bindung. Wenn auch der Schwefel auf Grund der semipolar gebundenen Sauerstoffatome eine höhere Oxydationsstufe besitzt und im Falle des Sulfurylchlorids sogar die sehr stabile sechswertige Stufe erreicht, so sollte doch angenommen werden, daß die Reaktionsfähigkeit des Chlors im Thionyl- und im Sulfurylchlorid mit der im Chlorsulfan verglichen werden kann.

Nach den günstigen Versuchsergebnissen, die mit den Chlorsulfanen erhalten wurden, lag es somit nahe, die Trithiokohlensäure mit den Schwefeloxychloriden in derselben Weise umzusetzen. Auf Grund der zwei reaktionsfähigen Chloratome im Thionylchlorid war zu erwarten, daß nach folgender Gleichung



ebenso wie mit  $\text{SCl}_2$  bzw.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  polymere Produkte, die am mittleren Atom der Schwefelkette ein Sauerstoff tragen, erhalten werden. Bei dieser Reaktion war nicht zu erwarten, daß sich der Polymerisationsgrad, d.h. die Kettenlänge  $x$ , sehr viel von den Produkten  $(\text{CS}_4)_x$  oder  $(\text{CS}_5)_x$  unterschied. Andererseits sollte die Möglichkeit einer Ringbildung aus je zwei Molekülen Trithiokohlensäure und Thionylchlorid nicht außer acht gelassen werden. Bieten doch die veränderten Bindungswinkel, hervorgerufen durch den semipolar gebundenen Sauerstoff, evtl. die Möglichkeit, ein Ringmolekül der Formel



darzustellen.

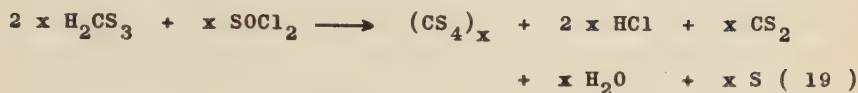
### β) Ergebnis der Umsetzungen

Aufgabe der folgenden Versuche sollte es nun sein, auf alle diese Fragen eine Antwort zu geben und die oben formulierten Substanzen darzustellen. Zuerst wurde deshalb in einer Umsetzung analog den vorangegangenen Versuchen eine Lösung von Trithiokohlensäure in trockenem Chloroform vorgegeben und bei 0° unter Rühren eine Chloroformlösung des Thionylchlorids zuge- tropft (Versuch 34). Dabei wurde wieder ein oranger Nieder- schlag gewonnen. Das beim Absaugen erhaltene Filtrat besaß je- doch ein trübes Aussehen. Nach längerem Stehen hatten sich dann an der Oberfläche des Chloroforms farblose Tropfen abge- schieden. Die Untersuchung derselben ergab, daß es sich hier- bei um Wasser handelte. Obwohl also vorher das Chloroform mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet und destilliert worden war und auch die Aus- gangsstoffe wasserfrei eingesetzt worden waren, konnte nach be- endeter Umsetzung ein kleiner Anteil Wasser im Filtrat festge- stellt werden (Versuch 35). Andererseits ergab die quantitati- ve Schwefelanalyse des Niederschlags ein weiteres nicht vorher- gesehenes Ergebnis. Anstatt eines Schwefelgehaltes von 82,1%, wie er der Substanz (CS<sub>4</sub>O)<sub>x</sub> zukommen würde, wurden 96,5% Schwe- fel gefunden (Versuch 36). Nachdem aber die Substanz noch eini- ge Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert worden war (Ver- such 37), um elementaren Schwefel von gebundenem zu trennen, sank der Schwefelgehalt der Substanz auf 92,9%.

Faßt man diese ermittelten Tatsachen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild: bei der Umsetzung von Trithiokohlensäure mit Thionylchlorid entsteht eine Verbindung, deren Schwefelgehalt gleich der Substanz (CS<sub>4</sub>)<sub>x</sub> ist. Daneben wird noch Wasser ge- bildet. Ferner konnte im Filtrat nicht umgesetztes Thionylchlo- rid festgestellt werden. Somit reagiert Thionylchlorid mit Tri- thiokohlensäure zwar unter HCl-Abspaltung zu polymeren Substan- zen, dabei wird aber durch H<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> oder dessen Zersetzungsprodukt H<sub>2</sub>S die S=O-Gruppe reduziert unter Bildung von Wasser und Schwe- fel:



Die Gesamtgleichung lautet dann:



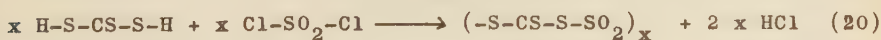
Darnach wird nur ein Mol Thionylchlorid mit zwei Mol Trithiokohlensäure umgesetzt, wobei ein Mol Trithiokohlensäure zur Reduktion der S=O Bindung aufgebraucht wird.

Parallel zu diesen Versuchen wurde von D.EICHELSDÖRFER im gleichen Arbeitskreis eine ähnliche Reaktion des Thionylchlorids mit Schwefelwasserstoff aufgedeckt. Hierbei konnte ebenfalls eine Reduktion der Sauerstoff-Schwefel-Gruppe festgestellt werden. Da bis jetzt auch keine anderen Verbindungen von Schwefelketten, die am mittleren Schwefelatom semipolar gebundenen Sauerstoff tragen, bekannt sind, muß angenommen werden, daß diese Art von Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen nicht existent sind.

#### b) Umsetzungen mit Sulfurylchlorid

##### α) Allgemeines

Nachdem die Trithiokohlensäure mit Thionylchlorid zu einer polymeren Substanz  $(\text{CS}_4)_x$  reagiert und dabei der formal vierwertige Schwefel zum zweiwertigen reduziert wurde, war es interessant, wie sich der sechswertige Schwefel im Sulfurylchlorid bei der Umsetzung mit Trithiokohlensäure verhält. Da in anderen Reaktionen sich die sechswertige Stufe des Schwefels immer als sehr stabil erwiesen hat, war es leicht möglich, daß bei der Umsetzung mit Sulfurylchlorid die Schwefel-Sauerstoff-Gruppierungen erhalten blieben und nach folgender Gleichung



eine Substanz mit der Summenformel  $(\text{CS}_4\text{O}_2)_x$  erhalten wird.

##### β) Ergebnis der Umsetzungen.

Zunächst wurden Trithiokohlensäure und Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1:1 wie in den vorangegangenen Versuchen in die Re-

aktion eingesetzt (Versuch 38). Dabei war HCl-Entwicklung festzustellen, während ein oranger Niederschlag gebildet wurde. Nach dem Absaugen des Produktes, das sich wieder als lockeres Pulver erwies, konnten im Filtrat ebenso wie bei der Umsetzung mit Thionylchlorid einzelne Wassertropfen eliminiert werden. Demnach waren also auch beim Sulfurylchlorid durch die Trithiokohlensäure S=O-Gruppen reduziert worden. Die weitere Aufarbeitung des Filtrats ergab auch nicht umgesetztes Sulfurylchlorid, obwohl die Substanzen im stöchiometrischen Verhältnis nach Gleichung 20 eingesetzt worden waren. Genaueren Aufschluß über die Reaktion ergab die quantitative Schwefelbestimmung des orangenen Pulvers, das kein Chlor mehr enthielt (Versuch 39). Dabei wurde ein Schwefelgehalt von 80,7% ermittelt, während die nach Gleichung 20 zu erwartende Substanz  $(\text{CS}_4\text{O}_2)_x$  nur 75,5% Schwefel enthalten sollte. Da der Substanz  $(\text{CS}_4\text{O})_x$  mit nur einem Moläquivalent Sauerstoff ein Schwefelgehalt von 82% zukommt, kann man daraus schließen, daß nur etwa ein Sauerstoff des Sulfurylchlorids abgebaut worden ist. Dies kann daran liegen, daß im Reaktionsgemisch zu wenig Trithiokohlensäure enthalten war, um auch noch die restliche Schwefel-Sauerstoff-Bindung zu spalten. Deshalb wurde in einer weiteren Umsetzung Trithiokohlensäure im doppelten Überschuß vorgegeben (Versuch 40). Nachdem die HCl-Entwicklung beendet war, wurde wieder das Filtrat untersucht. Es war diesmal sehr viel weniger Sulfurylchlorid nicht umgesetzt zurückgeblieben, aber wieder Wasser gebildet worden. Eine quantitative Bestimmung des entstandenen Wassers würde zweifelsohne dem weiteren Aufschluß der Reaktion dienlich sein. Da aber nur sehr geringe Mengen an Wasser entstehen können (bei 25 mmol eingesetztem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  etwa 0,95 g) und relativ große Mengen Lösungsmittel, die ebenfalls etwas Wasser aufnehmen konnten, eingesetzt wurden, war es unmöglich, das entstandene Wasser quantitativ zu bestimmen.

Bei der weiteren Untersuchung des Pulvers (Versuch 41) wurden diesmal 80% Schwefel festgestellt, so daß die beiden Substanzen von Versuch 38 und 40 als identisch angesprochen werden können. Trotz eines Überschußes an Trithiokohlensäure waren somit nicht sämtliche S=O-Gruppen reduziert worden. Die IR-Untersuchung des Pulvers (Versuch 42) bestätigte auch, daß in der Substanz noch S=O-Bindungen vorliegen mußten. Zwar liegen die charakteristischen Banden der C=S- und der S=O-Bindungen sehr nahe beisammen. Nach

L.J.BELLAMY<sup>10</sup> kommen der C=S-Bindung Banden im Bereich von 1200 bis 1050  $\text{cm}^{-1}$  und der S=O-Bindung Banden bei 1040  $\text{cm}^{-1}$  zu. Bei der aus Versuch 40 stammenden Probe wurden nun Banden bei 1015, 1052, 1065 und 1175  $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Vergleicht man diese Werte mit denen, die bei der Untersuchung von  $(\text{CS}_5)_x$  erhalten wurden (Versuch 25), so kann man feststellen, daß die Schwingungsfrequenzen bei 1015 und 1052  $\text{cm}^{-1}$  neu hinzugekommen sind, Diese beiden Werte kann man demnach der S=O-Bindung zuschreiben.

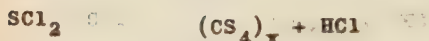
Ungeklärt bleibt weiterhin, warum bei der Umsetzung mit Thionylchlorid sämtliche S=O-Gruppen reduziert werden und beim Sulfurylchlorid von den vorhandenen zwei Sauerstoffatomen pro Schwefel praktisch nur ein Sauerstoffatom abgespalten wird. Es wäre wohl falsch, anzunehmen, daß der sechswertige Schwefel zur vierwertigen Stufe, wie sie im Thionylchlorid vorliegt, reduziert wird. Vielmehr kann man feststellen, daß die Oxydationsstufe des Schwefels im Sulfurylchlorid sehr stabil ist und durch die Trithiokohlensäure nicht quantitativ reduziert wird. Nur wenn einmal ein Sauerstoffatom abgespalten ist, geht die Reduktion zum zweiwertigen Schwefel weiter, wenn man die Schwefelatome der Kette  $(\text{CS}_4)_x$  als formal zweiwertig ansieht. Ein weiteres Moment, das die quantitative Reduktion der  $\text{SO}_2$ -Gruppen hindert, dürfte die Bildung von polymeren Stoffen sein. Es ist sicher anzunehmen, daß einmal entstandene  $-\text{S}-\text{SO}_2-\text{S}-$ Gruppen im ausgefallenen Niederschlag nicht mehr so leicht durch H-S-Gruppen angegriffen werden können. Nach den Analysenergebnis bleiben jedenfalls etwa 50% der  $\text{SO}_2$ -Gruppen erhalten, d.h.  $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ Ketten wechseln mit  $-\text{S}-\text{SO}_2-\text{S}-$ Ketten ab. Einer solchen Substanz käme auch eine Summenformel  $(\text{CS}_4\text{O})$ , die nach den Analysen gerechtfertigt erscheint, zu.

### c) Zusammenfassung

Vergleicht man zusammenfassend die Ergebnisse der bisherigen Umsetzungen von Chlorschwefel-Verbindungen mit Trithiokohlensäure mit den Ergebnissen, die bei der Schwefelwasserstoffreaktion bekannt sind, so sind beiden Reaktionsgruppen die wesentlichen Erscheinungen gleich:

mit Trithiokohlensäure:

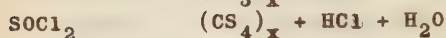
mit Schwefelwasserstoff:



Sulfane + HCl



höhere Sulfane + HCl



Sulfane + HCl +  $\text{H}_2\text{O}$



Sulfane + HCl +  $\text{H}_2\text{O}$

Die Umsetzungen der Trithiokohlensäure mit Chlorsulfanen und Schwefeloxychloriden konnten in allen Fällen aufgeklärt werden. Ungewiß blieb lediglich die genaue Struktur der mit der Summenformel  $(\text{CS}_4\text{O})_x$  belegten Substanz. Doch kann angenommen werden, daß C=S-Gruppen mit -S-S-S-Ketten alternieren und durchschnittlich jede zweite Schwefelkette am mittleren Schwefelatome zwei Sauerstoffatome trägt.

### 3. Reaktionen der Trithiokohlensäure mit Chlorsulfonsäure und Schwefeltrioxyd

#### a) Umsetzung mit Chlorsulfonsäure

##### α) Allgemeines

In allen bisherigen Versuchen wurden Chlorschwefelverbindungen mit zwei aktiven Chloratomen pro Schwefelatome eingesetzt. Bei der Reaktion mit der zweibasigen Trithiokohlensäure bestand deshalb die Möglichkeit der Bildung von Polymeren. In der Chlorsulfonsäure steht nun ein Reaktionspartner zur Verfügung, bei dem nur eine aktive Cl-S-Bindung pro Molekül vorhanden ist. Mit einem Molekül Trithiokohlensäure können somit zwei Moleküle Chlorsulfonsäure unter HCl-Abspaltung in Reaktion treten und nach folgender Gleichung



eine neue Verbindung bilden, die man auch als Derivat der Thiochwefelsäure auffassen kann. Für die Nomenklatur dieser Verbindung kann aber besser die Bezeichnung Trithiokohlensäuredi-Sulfonsäure vorgeschlagen werden, da hierbei sowohl die Struktur als auch die Bildungsweise der neuen Säure deutlich wird

### β) Ergebnis der Umsetzungen

Die reinen Ausgangsprodukte oder konzentrierte Lösungen derselben in die Reaktion einzusetzen, war ohne Erfolg, wie ein Vorversuch zeigte. Es wurden deshalb die Erfahrungen der vorangegangenen Versuche zunutze gemacht und verdünnte Lösungen von Trithiokohlensäure und Chlorsulfonsäure in Chloroform hergestellt. Das Chloroform erschien auch diesmal als sehr günstiges Verdünnungsmittel, da es wieder für beide Reaktionspartner gute Lösungseigenschaften besaß. Die Chlorsulfonsäure reagiert bei etwa  $150^{\circ}$  mit Chloroform zu Phosgen, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd wie G.BILLITZ und K.HEUMANN<sup>11)</sup> schon im Jahre 1883 fanden. Bei Temperaturen von  $-50$  bis  $+20^{\circ}$ , die hier angewandt werden, konnte aber keine Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und Chloroform beobachtet werden. Es wurde deshalb in einem Dreihalskolben die auf  $-50^{\circ}$  abgekühlte Trithiokohlensäurelösung vorgegeben und langsam die verdünnte Chlorsulfonsäure zugetropft. Die erwartete HCl-Abspaltung konnte dabei festgestellt werden. Neben einem gelben Niederschlag war jedoch noch ein dunkelrotes Öl gebildet worden. Eine Trennung dieser beiden Reaktionsprodukte war jedoch nicht möglich (Versuch 45). So wurde allein der gelbe Niederschlag abfiltriert, getrocknet und der Schwefelbestimmung unterworfen (Versuch 46). Hierbei wurde ein Gehalt von 87,7% Schwefel neben Spuren von Chlor (unter 0,5%) ermittelt. Die in Gleichung (21) formulierte Reaktion müßte aber ein Produkt  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2$  ergeben, dessen Schwefelgehalt bei 59,2% liegt. Außerdem ist zu erwarten, daß die Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure nicht dasselbe pulverige Aussehen wie die früher erhaltenen polymeren Produkte besitzt. Mehr Aufmerksamkeit sollte deshalb das dunkelrote Öl, das in Versuch 45 zeitweise aufgetreten war, verdienen. In einem weiteren Versuch 47 wurden daher die Bedingungen so abgeändert, daß die verdünnte Chlorsulfonsäure vorgegeben und die Trithiokohlensäurelösung bei  $-10^{\circ}$  zugetropft wurde. Als Lösungsmittel wurde wieder Chloroform verwendet. Es setzte bald nach Beginn des Zugabens von Trithiokohlensäure wieder starke HCl-Entwicklung ein, während sich in der Lösung ein dunkelrotes Öl, das zunächst in Form von einzelnen Tropfen in der Lösung schwamm, bildete. Nachdem aber der Rührer abgeschaltet war, ließen sich zwei Schichten unterscheiden: eine dunkelrote ölige und eine

leichtere gelbliche obere Schicht. Letztere bestand in der Hauptsache aus Chloroform. Als etwa zwei Drittel der Trithiokohlensäurelösung zugetropft waren, bildete sich wieder ein oranger Niederschlag, so daß die Reaktion unterbrochen wurde. Die beiden Schichten wurden getrennt und das rote Öl noch einige Male mit trockenem Chloroform durchgeschüttelt. Das Produkt wurde sodann bei 2 mm Hg-Druck von restlichem Chlorwasserstoff und vom Lösungsmittel befreit und der quantitativen Untersuchung unterworfen (Versuch 48). Es wurden dabei 49% Schwefel, 8% Chlor und 60% Schwefeltrioxyd ermittelt, während die Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2$  kein Chlor, dagegen aber 59,2% Schwefel und ebensoviel Schwefeltrioxyd enthält. Nachdem aber die Umsetzung ein Verhältnis von Trithiokohlensäure-zu Chlorsulfonsäuremolekülen wie 1:3 anstatt nach Gleichung (21) ein solches von 1:2 fordert, also ein Molekül Chlorsulfonsäure im Überschuß vorhanden war, wurden die theoretischen Werte für eine Säure der Zusammensetzung  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot \text{ClSO}_3\text{H}$  errechnet. Dieser Formel entspricht ein Gehalt von 49,7% Schwefel, 9,2% Chlor und 62,2% Schwefeltrioxyd. Die oben ermittelten Analysenwerte würden mit diesen Werten auch einigermaßen übereinstimmen.

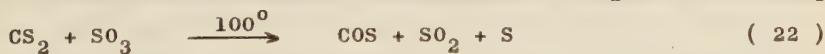
Demnach reagiert die Trithiokohlensäure mit zwei Molekülen Chlorsulfonsäure und HCl-Abspaltung zu Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure, an welche sich ein weiteres Molekül Chlorsulfonsäure anlagert. Dabei muß die Addition so stark sein, daß sie sich mit Chloroform nicht spalten läßt, da das rote Öl einige Male mit dem Lösungsmittel durchgeschüttelt worden war. Daß der Chlorgehalt auf angelagerte Chlorsulfonsäure zurückzuführen ist, beweist die sofortige Fällung von Silberchlorid mit einer wässrigen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Während Chloroform höchstens nach einiger Zeit eine leichte Trübung mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ergibt und restlicher Chlorwasserstoff, der bei der Reaktion entsteht, durch die Ölpumpe abgezogen worden war.

Eine Anlagerungsmöglichkeit für die Chlorsulfonsäure erscheint durchaus erklärlich, wenn auch eine genaue Struktur augenblicklich nicht aufgeklärt werden kann. Jedenfalls wirkt die angelagerte Chlorsulfonsäure stabilisierend auf die Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure ein, wie die Reaktion in Versuch 45 zeigt.

## g) Eigenschaften der neuen Säure

Die weitere Untersuchung des roten Öls ergab, daß es an der Luft nicht beständig ist. Unter Rauchen (Abgabe von  $\text{SO}_3$ ) wird es allmählich hydrolysiert und ergibt, ebenso wie bei der Zersetzung mit Wasser, eine gelbe Substanz, die zu 95% aus Schwefel besteht, wie die Analyse zeigte (Versuch 50). Desgleichen trat mit üblichen Lösungsmitteln, die nur Spuren von Feuchtigkeit aufweisen, mehr oder weniger schnell Zersetzung ein. War das Lösungsmittel aber absolut trocken, so blieb das rote Öl unangegriffen am Boden des Gefäßes als schwerere Schicht beständig. Lediglich mit konzentrierter Schwefelsäure konnte es gelöst und einige Stunden als beständige Lösung aufbewahrt werden (Versuch 49). Im Gegensatz dazu zersetzt sich die freie Trithiokohlensäure bei Anwesenheit von konz. Schwefelsäure sofort und läßt sich andererseits in den üblichen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol) lösen und gut aufbewahren.

Die thermische Beständigkeit der Säure  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2$ .  $\text{ClSO}_3\text{H}$  ist nicht besonders groß. Beim Stehen bei Raumtemperatur gibt sie sehr leicht  $\text{SO}_3$  ab und zersetzt sich dabei. Bei 2 mm Hg-Druck wurde ein Teil des Öles in einem Kölbchen auf  $90^\circ$  erwärmt (Versuch 51). Die Zersetzungsprodukte wurden in gekühlten Fallen aufgefangen. Dabei konnten  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  als gasförmige Produkte festgestellt werden, während als Rückstand plastischer Schwefel blieb. Schwefelkohlenstoff konnte nicht gefunden werden. Die Erklärung hierfür gibt eine Veröffentlichung von H.E. ARMSTRONG<sup>12)</sup>, der bei der Behandlung von  $\text{CS}_2$  mit  $\text{SO}_3$ , feststellte, daß bei  $100^\circ$  eine Reaktion eintritt und dabei nach folgender Gleichung



Kohlenoxysulfid und Schwefeldioxyd entstehen. Da das COS ein äußerst flüchtiges Gas ist, konnte es wohl nicht gefaßt werden, wohl aber das entstehende  $\text{SO}_2$ . Das Vorfinden von Schwefeldioxyd wird somit durch die Reaktion nach ARMSTRONG erklärt und gleichzeitig bewiesen, daß Schwefelkohlenstoff nicht aufgefangen werden konnte, da er zu Kohlenoxysulfid und Schwefel umgesetzt wurde. Der im Kolben verbliebene zähe braune Rückstand, der zum Hauptteil aus Schwefel bestand, wurde schon von C. SCHULTZ-SELLACK<sup>13)</sup> beschrieben, der ebenfalls  $\text{SO}_3$  auf Schwefelkohlenstoff einwirken ließ und bei etwa  $100^\circ$  diese zähe braune Masse vorfand.

Weitere Untersuchungen der Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure waren wegen der Unbeständigkeit der Säure bei Raumtemperatur nicht möglich. Wegen der Säurestärke konnte auch keine IR-Untersuchung durchgeführt werden, da kein Gerät zur Verfügung stand, das gegen die Sulfonsäure beständig genug wäre. Als weitere Möglichkeit zur genaueren Identifizierung war deshalb die Salzbildung naheliegend. Es wurde daher versucht, da kein geeignetes Lösungsmittel zur Verfügung stand, durch Zugabe von Ammoniak bzw. Trimethylamin in eine Emulsion des Öls in Chloroform eine Salzbildung zu erreichen. In beiden Fällen trat jedoch sofort Spaltung der Additionsverbindung ein (Versuch 54).

### 5) Darstellung von $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot \text{ClSO}_3\text{H}$ .

Zur Reindarstellung der Verbindung  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot \text{ClSO}_3\text{H}$  wurden Chlorsulfonsäure und Trithiokohlensäure in einem Molverhältnis von 3:1 eingesetzt (Versuch 52). Bei  $-10^\circ$  wurde diesmal sämtliche  $\text{H}_2\text{CS}_3$  umgesetzt. In einer Vorlage mit Natronlauge konnten dabei 65% der nach Gleichung (21) zu erwartenden Menge Chlorwasserstoff bestimmt werden. Während die restlichen 35% wohl im Chloroform gelöst blieben. Im Reaktionskolben entstanden wieder zwei Schichten. Das rote Öl wurde vom Chloroform getrennt und einigemal mit frischem Lösungsmittel durchgeschüttelt. Bei  $-10$  bis  $-20^\circ$  wurden dann höher siedende Anteile unter einem Druck von 2 mm Hg (Chloroform und HCl) entfernt. Da in der Chlorsulfonsäureschicht nur HCl und Spuren von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und etwas Schwefel ermittelt werden konnten, mußte die ölige Schicht die der Formel  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot \text{ClSO}_3\text{H}$  entsprechende Zusammensetzung besitzen. Die quantitative Untersuchung (Versuch 53) bestätigte dies auch. Schwefel-, Chlorid- und  $\text{SO}_3$ -Bestimmung ergaben folgende Werte (die theoretischen Werte stehen in Klammern dahinter):

$\text{S} = 48,8\% (49,7\%), \text{Cl} = 7,65\% (9,2\%), \text{SO}_3 = 61,9\% (62,0\%).$

Da in verschiedenen Ansätzen immer ein Produkt mit derselben Zusammensetzung gewonnen wurde und überschüssige Chlorsulfonsäure und auch Trithiokohlensäure in Chloroform löslich sind, kann man auf Grund obiger Analysenergebnisse von einer Additionsverbindung  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot \text{ClSO}_3\text{H}$  sprechen. Die intensiv rot gefärbte, ölige Verbindung ist bei etwa  $0^\circ$  längere Zeit haltbar. Bei Raum-

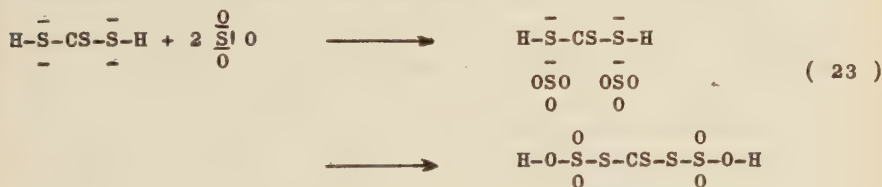
temperatur zersetzt sie sich jedoch unter  $\text{SO}_3$ -Abgabe allmählich.

Die reine Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure,  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2$  konnte nicht gewonnen werden. Anscheinend ist diese Verbindung nur als Chlorsulfonsäureaddukt stabil, wie aus der Darstellungsweise hervorgeht.

## b) Umsetzungen mit Schwefeltrioxyd

### α) Allgemeines

Das Schwefelatom im Schwefeltrioxyd ist nur von einem Elektronensextett umgeben und hat deshalb das Bestreben, die Elektronenlücke durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar eines anderen Atoms oder Moleküls zu schließen. P. BAUMGARTEN<sup>14)</sup> hat solche Anlagerungen an verschiedene Salze, wie Sulfate, Phosphate und Borate durchgeführt. Da die beiden S-H-Gruppen in der Trithiokohlensäure ebenfalls ein freies Elektronenpaar besitzen, ist theoretisch die Anlagerungsmöglichkeit von  $\text{SO}_3$  an -S-H gegeben. Außerdem dürfte die Beweglichkeit der Protonen in geeigneten Lösungsmitteln groß genug sein, eine Wanderung derselben vom Schwefelatom zum Sauerstoffatom der angelagerten  $\text{SO}_3$ -Gruppe zu erlauben. Auf diese Weise sollte man ebenfalls zur Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure gelangen:



Nach dieser Gleichung müßte durch Anlagerung von 2 Molekülen  $\text{SO}_3$  an ein Molekül  $\text{H}_2\text{CS}_3$  die gesuchte Verbindung erhalten werden.

### β) Ergebnis der Umsetzungen

Eine abgemessene Menge an frisch destilliertem  $\text{SO}_3$  wurde in ebenfalls frisch destilliertem Chloroform gelöst. Unter äußerer Kühlung und kräftigem Rühren wurde dann eine nach obiger Gleichung stöchiometrische Menge an Trithiokohlensäure zugetropft (Versuch 55). Dabei wurde wieder ein rotes, mit dem Chloroform nicht

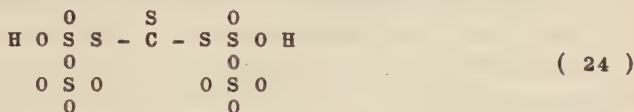
mischbares Öl gebildet. Bei weiterem Zutropfen von Trithiokohlensäure fiel aber ein gelber Niederschlag aus. Nachdem somit etwa die Hälfte der  $\text{H}_2\text{CS}_3$ -Lösung zugegeben war, wurde die Reaktion beendet und das rote Öl vom Chloroform abgetrennt. Mit weiterem Lösungsmittel wurde es einigemal durchgeschüttelt, um überschüssige Ausgangsstoffe zu entfernen. Im Ölpumpenvakuum von etwa 2 mm Hg-Druck wurden dann noch flüchtige Anteile entfernt (Chloroform und Spuren von Schwefeltrioxyd). Nachdem die Verbindung so gereinigt worden war, wurde sie der quantitativen Analyse unterworfen (Versuch 56). Dabei wurden 47% Schwefel, 2,6% Chlor und 61,5% Schwefeltrioxyd ermittelt. Da das Chlor nur nach dem Wurzschmitt-Aufschluß nachgewiesen werden konnte und es beim Zersetzen der Verbindung in Wasser keine  $\text{AgCl}$ -Fällung gab, konnte das Halogen nur aus dem noch nicht vollständig abgetrennten Chloroform stammen. Für eine Verbindung der Formel  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2$  waren aber der Schwefelgehalt zu niedrig (theoretisch 59,2) und der  $\text{SO}_3$ -Gehalt zu hoch (theoretisch ebenfalls 59,2). Da sich andererseits für eine Verbindung  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot 2 \text{SO}_3$  ein Gesamtschwefelgehalt von 52,2% und ein  $\text{SO}_3$ -Gehalt von 74,4% ergibt, war es angebracht, die Ausgangssubstanzen in einem anderen Verhältnis einzusetzen.

Eine Reaktion zwischen Lösungsmittel und  $\text{SO}_3$  ist bei den erreichten Temperaturen von  $0^\circ$  bis  $20^\circ$  nicht anzunehmen, da in einem Probegemisch bei Raumtemperatur zwischen den beiden Partnern keine Reaktion festgestellt werden konnte. Auch R. GERSTL<sup>15)</sup> und H. E. ARMSTRONG<sup>16)</sup> berichten unabhängig voneinander erst bei 100 bis  $150^\circ$  von einer Reaktion des Chloroforms mit dem  $\text{SO}_3$  zu Chlorsulfonsäure,  $\text{HCl}$  und Kohlenoxysulfid. Da der Versuch 56 ermittelte Chlorgehalt nicht auf Chlorsulfonsäure zurückzuführen ist und die anderen Produkte sowieso nicht stören würden, kann Chloroform ohne weiteres als Lösungsmittel verwendet werden.

#### γ) Darstellung von $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{SO}_3$

Um eine Reaktion zwischen Lösungsmittel und dem Schwefeltrioxyd auf jeden Fall auszuschalten, wurde in einer folgenden Umsetzung (Versuch 57)  $\text{SO}_2$  als Verdünnungsmittel verwendet. Außerdem wurden diesmal vier Moläquivalente  $\text{SO}_3$  pro Moläquivalent  $\text{H}_2\text{CS}_3$  ein-

gesetzt, um zu untersuchen, ob dabei die oben erwähnte Verbindung  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot 2 \text{SO}_3$  darzustellen ist. Man kann sich dabei die Anlagerung der  $\text{SO}_3$ -Moleküle an die Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure ähnlich wie bei der Pyroschwefelsäure vorstellen:



Nachdem die Trithiokohlensäure bei etwa  $0^\circ$  langsam zu dem  $\text{SO}_2$ - $\text{SO}_3$ -Gemisch zugetropft worden war, wurde wieder ein rotes Öl, das in  $\text{SO}_2$  nicht löslich war, abgetrennt. Im Vakuum wurden dann restliches  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  abdestilliert und das so gereinigte Produkt der quantitativen Analyse unterworfen. Diesmal war kein Chlor enthalten. Dagegen wurden 52,5% Gesamtschwefel (theoretisch 52,2%) und 73%  $\text{SO}_3$  (theoretisch 74,4%) ermittelt. Nach diesem Ergebnis dürfte es sich bei dem roten Öl aus  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{CS}_3$  um eine Additionsverbindung  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot 2 \text{SO}_3$  handeln.

Für Schwefeltrioxyd wird von C.SCHULZ-SELLACK<sup>17)</sup> und schon früher von A.GEUTHER<sup>18)</sup> Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel empfohlen, da trockener  $\text{CS}_2$  nicht mit  $\text{SO}_3$  reagiert. Erst beim Erwärmen auf etwa  $100^\circ\text{C}$  beobachtete H.E.ARMSTRONG, wie schon erwähnt, eine Reaktion zwischen den beiden Partnern. Die dabei entstehenden Produkte sind  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$  und Schwefel, die aber auf die Umsetzung des  $\text{SO}_3$  mit der  $\text{H}_2\text{CS}_3$  keinen Einfluß haben. Es wurde somit in Versuch 59 Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel verwendet. Auch hierbei wurde ein rotes Öl, das abgetrennt und im Vakuum gereinigt wurde, erhalten. Sodann wurde eine Verhältnisanalyse von  $\text{SO}_3$  zu übrigem Schwefel durchgeführt, während von den vorangegangenen Produkten immer die absoluten Werte ermittelt worden waren. Es wurde ein Verhältnis von  $\text{SO}_3$  zu Schwefel wie 2 : 1,43 gefunden. Der Formel  $\text{CS}(\text{S}-\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot 2 \text{SO}_3$  entspricht dagegen ein theoretisches Verhältnis von 2:1,5.

### 6) Molekulargewichtsbestimmung

Wie schon früher dargelegt wurde, ist außer konzentrierter Schwefelsäure kein anderes Lösungsmittel für das rote Öl geeignet. Es wurde daher versucht, in konz. Schwefelsäure, worin das Produkt doch einige Zeit haltbar ist, eine kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts durchzuführen. Dazu mußten natürlich eine

wasserfreie Schwefelsäure verwendet und der genaue Schmelzpunkt der reinen Säure ermittelt werden. In der Literatur waren darüber sehr unterschiedliche Angaben zu finden. W.A. ROTH und K. SCHEEL<sup>19)</sup> gaben als Schmelzpunkt 10,43 bis 10,5°C bzw. für die Säure mit einem Hydratwasser 8,4 bis 8,62°C an. Ebenso streuten die Angaben über die Konstante E für die Gefrierpunktniedrigung von 6,16 bis 7,00 bzw. von 4,8 bis 5,0. In eigenen Versuchen konnte ebenfalls kein exakter Schmelzpunkt ermittelt werden. Die Werte lagen zwischen 7,964 und 8,218°C. Die Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung des Schmelzpunktes lag vor allem darin, daß die Schwefelsäure beim Abkühlen immer dickflüssiger wird und nur schwer auskristallisiert. Auch durch Animpfen konnte keine rasche Kristallisation erreicht werden. Trotz dieser offensichtlichen Ungenauigkeit wurden einige Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt, um zu sehen, in welcher Größenordnung sich diese Ungenauigkeiten auswirken. Die ermittelten Molekulargewichte streuten im Bereich von 24 bis 755. Aus diesen Werten läßt sich selbstverständlich kein Rückschluß auf das tatsächliche Molekulargewicht ziehen.

### c) Zusammenfassung

Bei der Umsetzung mit  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und mit  $\text{SO}_3$  bildet die Trithiokohlensäure Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure, die durch angelagertes  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , bzw.  $\text{SO}_3$  stabilisiert ist und als rotes zähes Öl anfällt. Die quantitativen Analysen ergaben für die beiden Verbindungen die Zusammensetzung  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{ClSO}_3\text{H}$  bzw.  $\text{CS}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{SO}_3$ . Während bei Raumtemperatur langsam Zersetzung unter  $\text{SO}_3$  Abgabe eintritt, lassen sie sich unter 0°C lange Zeit aufbewahren. Bei der thermischen Zersetzung erhält man  $\text{SO}_3$ ,  $(\text{HCl})$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$  und einen braunen plastischen Rückstand, der hauptsächlich aus Schwefel besteht. Die Molekulargewichtsbestimmung scheiterte an der Unlöslichkeit der Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure in den verschiedensten Lösungsmitteln. Eine IR-Untersuchung war ebenso unmöglich wie eine Salzbildung, bei der sofort Spaltung der Säure eintrat.

### 4. Versuche zur Darstellung von Dithiokohlensäure

Schon vielfach wurde versucht, die freie Kohlensäure darzustellen. Ebenso war es das Ziel mancher Versuche, die Zwischenglie-

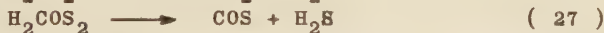
der der Reihe, in welcher die Sauerstoffatome der Kohlensäure nacheinander durch Schwefel ersetzt sind, darzustellen. Bisher war es aber unmöglich, die Mono- und Dithiokohlensäure in reiner Form zu erhalten. Lediglich einige Ester und Salze sind von diesen Säuren bekannt. Da die meisten diesbezüglichen Versuche von der Überlegung ausgingen, durch Ansäuern der Salze die freie Säure zu gewinnen, war es von Interesse, einmal zu versuchen, ob durch direkte Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Phosgen bei tieferen Temperaturen die Dithiokohlensäure nach folgender Gleichung darzustellen war:



Es wurde deshalb trockenes Phosgen in einer Falle kondensiert und ein Überschuß von  $\text{H}_2\text{S}$  zugegeben. Bei  $-60^\circ\text{C}$  wurde das flüssige Gemisch einige Tage aufbewahrt, ohne daß  $\text{HCl}$ -Entwicklung festzustellen war (Versuch 62).

In gleicher Weise wurde ein Gemisch von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{COCl}_2$  im Molekularverhältnis 2:1 in ein Bombenrohr gefüllt und etwa 1 Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt (Versuch 63). Auch in diesem Falle konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Nach diesen Vorversuchen erschien es unmöglich, die Dithiokohlensäure darzustellen. Ähnlich wie bei der Kohlensäure, die in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zerfällt, muß auch bei der Mono- und Dithiokohlensäure das Zerfallsgleichgewicht ganz auf der Seite von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , bzw. von  $\text{COS}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  liegen:



Erst der geringe Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs ermöglicht eine Verschiebung des Zerfallsgleichgewichtes und eine Darstellung der Trithiokohlensäure, die bei Raumtemperatur für einige Zeit beständig ist.

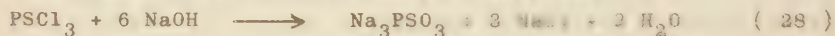
Auf Grund der Nichtexistenz von Mono- und Dithiokohlensäure war es somit nicht möglich, Umsetzungen dieser Säuren mit Schwefelhalogenverbindungen durchzuführen. Die Umsetzungsmöglichkeit bei den Thiokohlensäuren blieb also auf die Trithiokohlensäure beschränkt.

## II. Umsetzungen der Thiophosphorsäuren mit Chlorsulfanen

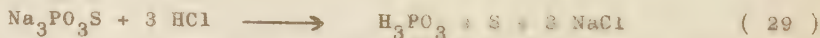
### 1. Reaktionen der Monothiophosphorsäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_{2-x}$

#### a) Literatur und Allgemeines

Die ersten Beobachtungen über Verbindungen, welche der Phosphorsäure analog zusammengesetzt sind, an Stelle von Sauerstoff aber Schwefel enthalten, machte J.J. BERZELIUS<sup>20)</sup> im Jahre 1843. Durch Zusammenschmelzen von Phosphorsulfiden mit Metallsulfiden und auch von Phosphiden mit Schwefel erhielt er eine größere Anzahl von schlecht charakterisierten und meist uneinheitlichen Körpern. Gleichzeitig gelangte H. ROSE<sup>21)</sup> beim Überleiten von Phosphorwasserstoff über erhitzte Schwefelkugeln zu einem Gemisch verschiedener Verbindungen, das er nicht trennen konnte. Sicher aber enthielt es auch Thiophosphate. Einige Jahre später zeigt M.A. WURTZ<sup>22)</sup>, daß nicht alle Thiophosphate so zersetzlich sind, wie BERZELIUS angenommen hatte. Er stellte durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorthiotriäthylätherid gut charakterisiertes Natriumsalz der Monothiophosphorsäure dar:



Dieses Thiophosphaterwies sich als recht beständig gegen Wasser. Erst nach stundenlangem Erwärmen einer Lösung auf  $100^\circ$  trat langsam Zersetzung ein. Einige Zeit später wies A. MICHAELIS<sup>23)</sup> nach, daß bei der Zersetzung des Natriummonothiophosphats mit Säuren Schwefel abgeschieden wird und zugleich gleichzeitig phosphorige Säure bildet.

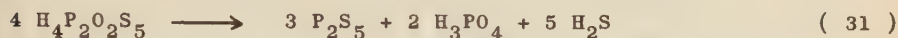


Die Versuche über die Darstellung von Thiophosphaten ruhten nun längere Zeit, bis sie 1885 von C. KUBIERSCHKY<sup>24)</sup> wieder aufgenommen wurden. Er untersuchte das Verhalten von Phosphorpentasulfid gegen wässrige Lösungen von Alkalihydroxyden, Hydrosulfiden und Sulfiden. Kubierschky stellte dabei die Dithiophosphate dar. Reine Tetrathiophosphate wurden 1893 von E. GLATZEL<sup>25)</sup> durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von  $\text{P}_2\text{S}_5$  mit Metallsulfiden dargestellt. Fast alle Thiophosphate werden in wässriger Lösung als unbeständig beschrieben. Die freien Thiophosphorsäuren waren damals überhaupt noch nicht bekannt. Erst A. STOCK<sup>26)</sup> befaßte sich wieder sehr ausführlich mit den Thiophosphaten. Neben der

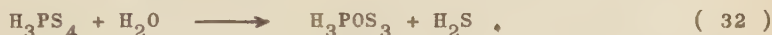
Darstellung einiger neuer Salze berichtet er von einer Pyrothiophosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_2\text{S}_5$ :



Die Säure zerfiel jedoch sehr schnell in Orthophosphorsäure und  $\text{P}_2\text{S}_5$ :



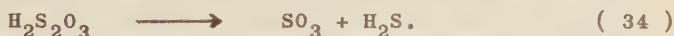
In jüngerer Zeit widmete sich R.KLEMENT<sup>27)</sup> den Thiophosphorsäuren und ihren Salzen. Ihn interessierte die Darstellung der bis dahin noch unbekannten freien Säuren. Dabei gelang es ihm, die Mono- und die Dithiophosphorsäure darzustellen, während die Versuche zur Freisetzung der Tetrathiophosphorsäure an der Unbeständigkeit der Säure scheiterten. So wurde beim Behandeln von  $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  mit Schwefelsäure zuerst Trithiophosphorsäure und daraus dann Di- und Monothiophosphorsäure erhalten. R.Klement schloß daraus, daß primär die  $\text{H}_3\text{PS}_4$  gebildet wird, mit Wasser aber sofort hydrolysiert:



Die Trithiophosphorsäure ist ebenfalls unbeständig und geht durch weitere Hydrolyse in Dithiophosphorsäure über, die eine gewisse Beständigkeit aufweist und daher im Reaktionsgemisch nachweisbar ist. Als weitere Stufe der Hydrolyse bildet sich dann die Monothiophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ , die relativ gut haltbar ist und in der Kälte langsam, in der Wärme schnell in die Orthophosphorsäure übergeht. R.Klement konnte auch zeigen, daß die Monothiophosphorsäure nicht nach der Gleichung

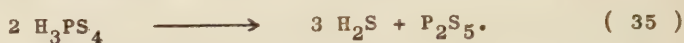


zerfällt, wie von anderen Autoren angenommen worden war. Er ließ nämlich die Lösung unter Luftabschluß zersetzen, wobei sie klar blieb, während sich erst bei Luftzutritt Schwefel bildete. Es trifft demnach für die Zersetzung derselbe Vorgang wie bei der Thioschwefelsäure, deren Zerfall M.SCHMIDT<sup>28)</sup> aufzeigte, zu:



Der entstandene Schwefelwasserstoff wurde erst durch den Luftsauerstoff zu Schwefel oxydiert.

Erstmals hat K.RESCH<sup>29)</sup> im hiesigen Arbeitskreis von M.SCHMIDT die Tetrathiosphorsäure aus dem Natriumsalz erhalten. In Äther gelöst, konnte sie bis zu  $-20^{\circ}$  ohne Zersetzung aufbewahrt und untersucht werden. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur zerfällt sie unter Ausschluß von Wasser in Schwefelwasserstoff und  $P_2S_5$ :



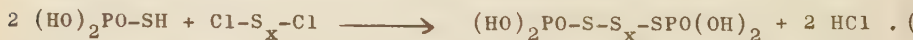
Umsetzungen von Thiophosphorsäure und ihren Salzen wurden bisher vor allem in der organischen Chemie vielfach durchgeführt. So spielen in erster Linie die verschiedensten Ester eine gewisse Rolle. Von den vielen Reaktionen war nur die Arbeit von L.MALATESTA<sup>30)</sup> im Hinblick auf die Umsetzungen mit Chlorsulfanen interessant. L.MALATESTA setzte die Dialkyldithiophosphorsäure in  $CCl_4$  mit Dischwefeldichlorid um und erhielt ein destillierbares Produkt der Zusammensetzung  $[(RO)_2PS]_2S_4$ :



In seinem Arbeitsgebiet lagen aber mehr die Chlorierungsprodukte der Dialkyldithiophosphorsäure, wie die anderen Reaktionen mit Chlor, Sulfurylchlorid und  $PCl_5$  beweisen:

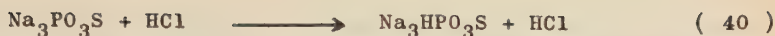


Es war nun von Interesse, die Reaktionen der freien Thiophosphorsäure und ihrer Salze mit Chlorsulfanen zu beobachten. Hierbei wurde zuerst von der Monothiophosphorsäure ausgegangen, da sie einerseits der stabilste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist und andererseits nur eine S-H-Gruppierung pro Molekül besitzen kann, also eine übersichtliche Reaktion ermöglichte:

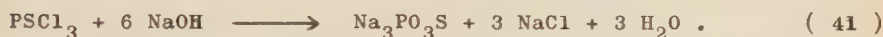


Im einfachsten Fall mit  $SCl_2$  mußte so die Trisulfandiphosphonsäure erhalten werden. Während mit  $S_2Cl_2$  die Tetrasulfandiphosphonsäure entstehen mußte.

Von R.KLEMENT war auch erstmals das Natriumhydrogenmonothiophosphat  $Na_2HPO_3S$  dargestellt worden, von dem angenommen wird, daß es eine P-S-H-Gruppierung aufweist. R.KLEMENT stellte es dar, indem er eine stöchiometrische Menge  $HCl$  auf das tertiäre Salz einwirken ließ:

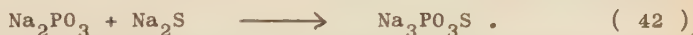


Aufgabe der kommenden Versuche war es nun, sowohl das Natriumhydrogenmonothiophosphat als auch die freie Monothiophosphorsäure mit Chlorsulfanen reagieren zu lassen. Außerdem war daran zu denken, das Natriummonothiophosphat in die Reaktionen einzusetzen und analog der Darstellungsweise von Kaliumhexathionat nach M.GOEHRING und U.FELDMANN<sup>31)</sup> ein Tetrasulfannatriumdiphosphonat zu erhalten. Zur Darstellung von  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  als Ausgangsprodukt war das Verfahren nach M.A.WURTZ, der Hydrolyse von Phosphorthiotrichlorid, für den Labormaßstab sehr geeignet:



Eine besonders elegante Darstellungsmethode hatten noch E.ZINTL und A. BERTRAM<sup>32)</sup> ausgearbeitet. Durch Zusammenschmelzen von Natriummetaphosphat und Natriumsulfid bei etwa 400 bis 500°

wird ein wasserfreies  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  erhalten:



Für die folgenden Versuche wurde jedoch ein durch Hydrolyse aus  $\text{PSCl}_3$  hergestelltes Salz der Monothiophosphorsäure verwendet (Versuch 64). Aus diesem ließen sich dann leicht das Natriumhydrogenmonothiophosphat und die freie Monothiophosphorsäure herstellen (Versuche 65 und 66).

## b) Analysenmethoden

Da in den folgenden Versuchen sehr häufig quantitative Analysen auf Phosphor und Schwefel durchgeführt werden mußten, sollen die Methoden der Untersuchung hier kurz vorweggenommen werden.

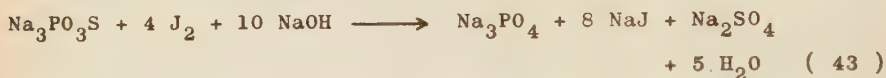
### α) Phosphorbestimmung

Die Bestimmung des Phosphors wurde nach der Hydrolyse oder der Oxydation der zu untersuchenden Probe nach LORENTZ durchgeführt, indem die Lösung mit Salpetersäure versetzt und das Phosphat mit Ammoniummolybdat gefällt wurde. Zur Reinigung des Niederschlags wurde derselbe filtriert, in Ammoniak gelöst und mit Magnesiumchlorid ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Glühen

konnte der Phosphor dann als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ausgewogen werden (Versuch 68). Zur qualitativen Untersuchung wurde nur die charakteristische Fällung mit Ammoniummolybdat herangezogen.

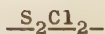
### β) Schwefelbestimmung

Neben der schon früher beschriebenen graphimetrischen Bestimmungsmethode des Schwefels als  $\text{BaSO}_4$  wurde Schwefel der Thio-phosphorsäure oder deren Salze nach E.ZINTL und A.BERTRAM jodometrisch durchgeführt. Mit alkalischer Jodlösung kann der Schwefel zum Sulfat oxydiert werden:



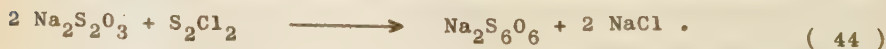
Dabei wird eine bekannte Menge Jod vorgegeben und nach beendeter Oxydation der Jodüberschuß nach Ansäuern mit Thiosulfatlösung bestimmt (Versuch 69).

### c) Umsetzung von Monothiophosphorsäure und ihren Salzen mit



#### α) Umsetzung von $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$

Nachdem das durch Hydrolyse von  $\text{PSCl}_3$  hergestellte  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  auf sein stöchiometrisches Verhältnis von P : S = 1 : 1 untersucht worden war (Versuch 69), konnte es im Sinne der Gleichung (39) mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt werden. Dazu wurde eine Aufschämmung des Salzes in Äther hergestellt. Unter Rühren wurde zuerst etwas  $\text{HCl}$  und dann eine Lösung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Aus dem dabei gewonnenen zerfließlichen Rückstand konnte jedoch kein Tetrasulfandiphosphonat eliminiert werden (Versuch 72). Auch das Ätherfiltrat enthielt nur Phosphorsäure neben etwas Schwefel gelöst. Von M.GOEHRING und U.FELDMANN ist ein elegantes Verfahren zur Darstellung von Hexathionat bekannt, wobei Natriumthiosulfat und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  miteinander nach folgender Gleichung reagieren:



Durch einen präparativen Kunstgriff kann trotz der leichten Hydrolyse des Chlorsulfans die Umsetzung in Wasser durchgeführt werden. Dabei wird dann die verschiedene Wasserlöslichkeit des

Kaliumhexathionats gegenüber anderen Reaktionspartnern ausgenutzt und das Salz fraktioniert auskristallisiert. Diese Darstellungsmethode sollte nun bei der Umsetzung des Natriumthiophosphats mit Dichlordisulfan angewandt werden. In Versuch 73 wurden analog dem Verfahren nach M.GOEHRING Lösungen von  $S_2Cl_2$  in  $CCl_4$  und von  $Na_3PO_3S$  in Wasser hergestellt. Unter kräftigem Schütteln wurden dann gleichzeitig die Thiophosphatlösung und halbkonzentrierte  $HCl$  zu der gekühlten Chlorsulfanlösung gegeben. Dabei fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde dann weiter in analoger Weise aufgearbeitet und ein weißer Niederschlag gewonnen. Die quantitative Untersuchung des kristallinen Produkts ergab ein Verhältnis  $P : S = 1 : 0,52$  (Versuch 74). Einem Tetrasulfandiphosphonat würde dagegen ein Verhältnis  $P : S = 1 : 2$  entsprechen. In dem erhaltenen Produkt muß also ein Gemisch aus Monothiophosphat und Phosphat vorliegen, das nur schwer zu trennen ist. Unter den gegebenen Bedingungen konnte somit kein Sulfandiphosphonat gebildet werden.

### β) Umsetzung von $Na_2HPO_3S$

Stellt man eine Lösung des nach der Methode von R.KLEMENT erhaltenen Natriumhydrogenmonothiophosphats her, so ist anzunehmen, daß eine H-S-Gruppierung vorliegt. Mit  $AgNO_3$  ergibt eine solche frisch hergestellte Lösung z.B. sofort eine starke Silbersulfid-Fällung, was bei einer P=S-Gruppierung nicht so momentan der Fall wäre. Eine Lösung des Hydrogenthiophosphats sollte nun mit  $S_2Cl_2$  in Reaktion gebracht werden. Um eine wässrige Lösung für die Umsetzung zu vermeiden, wurde das in Versuch 70 auf seine Zusammensetzung geprüfte Salz in Eisessig gelöst. Eine Lösung von  $S_2Cl_2$  in Eisessig wurde ebenfalls hergestellt und dieselbe unter Kühlung und kräftigem Rühren zum Thiophosphat getropft. Dabei bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der nach einiger Zeit abgesaugt wurde (Versuch 75). Aus dem erhaltenen festen Produkt, dem noch Spuren von Eisessig anhafteten, wurde eine Verhältnisanalyse  $P : S$  durchgeführt. Danach verhalten sich Phosphor- zu Schwefelatome wie 1:11,8 (Versuch 76), Da mit  $CS_2$  Schwefel herausgelöst werden konnte, mußte in dem festen Körper noch ungebundener Schwefel enthalten sein. Außerdem war noch Chlorid enthalten, was auf mitge-

bildetes NaCl schließen läßt. Es handelte sich bei dem erhaltenen Niederschlag somit um ein Gemisch aus Schwefel, Thiophosphaten und NaCl. Möglicherweise war auch etwas von dem gesuchten Sulfandiphosphonat mit enthalten. Eine Abtrennung war jedoch nicht möglich. Desgleichen war nach Abdestillieren des Eisessigs vom Filtrat, das in Versuch 75 noch erhalten worden war, zwar eine ölige Substanz zurückgeblieben, die Untersuchung ergab wieder ein Verhältnis  $P : S = 2,85 : 1$ . Demnach mußte das Öl zum größten Teil aus Phosphorsäure bestehen, in der etwas Thiophosphorsäure gelöst war (Versuch 77).

### Y) Umsetzung von $H_3PO_3S$

In den bisherigen Versuchen störten die Reaktionsnebenprodukte NaCl und Schwefel die Aufarbeitung des Gemisches, so daß kein definiertes Sulfandiphosphonat erhalten werden konnte. Auch war es schwierig, für die Ausgangssubstanzen geeignete Lösungsmittel zu finden. Im Falle der freien Monothiophosphorsäure gab es solche Schwierigkeiten nicht. Sowohl die freie Säure als auch das Chlorsulfan waren in Äther gut löslich. Auch konnte bei der Darstellung der  $H_3PO_3S$  das Kristallwasser des Natriumsalzes entfernt werden, während es bei der direkten Umsetzung des Salzes wieder die Übersichtlichkeit störte und Nebenprodukte (z.B. Orthophosphorsäure) hervorrief.

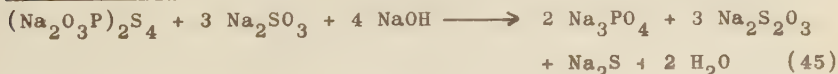
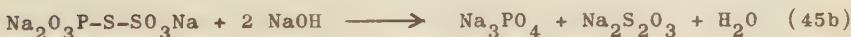
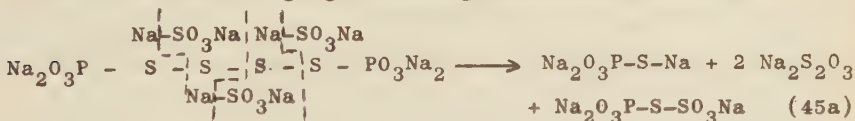
Zu einer ätherischen wasserfreien Lösung von  $H_3PO_3S$  wurde bei etwa  $-20^\circ$  nach Gleichung (39) eine stöchiometrische Menge an  $S_2Cl_2$ , das ebenfalls in Äther gelöst war, unter Rühren zugetropft. Dabei war die jodometrische Titration zur Gehaltsbestimmung von  $H_3PO_3H$  als Schnellverfahren sehr geeignet. Bei der Umsetzung bildete sich diesmal kein Niederschlag. Es konnte dagegen entweichender Chlorwasserstoff und im Reaktionskolben die Bildung eines leicht gelblichen Öles festgestellt werden. Nachdem alles  $S_2Cl_2$  zugetropft und der Rührer abgeschaltet worden war, schied sich das Öl am Boden des Gefäßes vom Äther ab. Das Lösungsmittel wurde daher abgetrennt und das Öl einigemal mit frischem Äther durchgeschüttelt, um lösliche Ausgangsprodukte und HCl zu entfernen (Versuch 78). Im Vakuum wurde dann noch weiteres Lösungsmittel abgedampft. Wie jedoch die Analyse (Versuch 79) ergab, waren die gefundenen Werte

für Schwefel 32% (theoretisch 44,2%) und Phosphor 16,1% (theoretisch 21,4%) weitaus zu niedrig. Stellte man jedoch das Atomverhältnis der beiden zueinander fest, so war dies mit 2 : 1 genau das von der Tetrasulfandiphosphonsäure geforderte. Da außerdem beim Aufschluß sehr viel Kohlenstoff entstanden war, mußte angenommen werden, daß eventuell ein Ätherat vorliegt. Obendrein ließ sich errechnen, daß pro Mol Tetrasulfandiphosphonsäure gerade 2 Mol Äther in dem Öl enthalten sind. Vorsichtshalber wurde das Öl noch einen Tag bei  $-20^{\circ}$  evakuiert und dann neuerdings analysiert (Versuch 80). Diesmal stimmten die Prozentgehalte an Schwefel und Phosphor mit den theoretischen Werten sehr gut überein:

|              |                  |                  |
|--------------|------------------|------------------|
| gefunden:    | Schwefel = 44 %  | Phosphor = 21,6% |
| theoretisch: | Schwefel = 44,2% | Phosphor = 21,4% |

Auch das Atomverhältnis Phosphor zu Schwefel war mit 1 : 1,98 noch dasselbe. Es konnte also der noch anhaftende Äther durch längeres Evakuieren restlos abgedampft werden. Dabei wurde das anfangs leicht flüssige Öl immer zäher und erstarrte beim Abkühlen zu einem glasharten Körper, der jedoch keine Kristallform erkennen ließ.

Ein weiterer Beweis für die kettenförmige Schwefelstruktur in der Diphosphonsäure wurde durch den Sulfitabbau erbracht. Die Reaktion mit Sulfit ging nach folgendem Schema vor sich:



Bei der quantitativen Durchführung des Sulfitabbaus (Versuch 81) wurden insgesamt 42,4% Schwefel statt theoretisch 44,2% durch Jodtitration des entstandenen Thiosulfats und Sulfids ermittelt. Außerdem wurde ein Verhältnis von Thiosulfat zu Sulfid wie 3 : 0,96 gefunden. Dieses Verhältnis stimmt mit dem nach Gleichung (45) geforderten von 3 : 1 gut überein.

Die Tetrasulfandiphosphonsäure ist, wie schon erwähnt, ein recht zähflüssiges Öl, das bei Raumtemperatur unter Luftabschluß längere Zeit stabil bleibt. Läßt man es dagegen an der Luft stehen, so fällt allmählich Schwefel aus. Die Säure löst sich auch gut in Wasser, Aceton und Benzol, wobei allerdings die wässrige Lösung nur einige Minuten klar bleibt und allmählich immer trüber wird (Schwefelabscheidung), Gibt man zu einer frisch bereiteten wässrigen Lösung schnell Silbernitratlösung hinzu, so fällt augenblicklich ein gelber Niederschlag von Silberphosphat aus. Erst nach einigen Minuten wird die gelbe Fällung von einer schwarzen Sifersulfidfällung überlagert. Die Schwefelkette zwischen den beiden Phosphornäuren wird also nicht augenblicklich hydrolytisch gespalten, sondern sozusagen in Zeitlupe. Die Lösungen der Säure in Aceton und Benzol sind stabiler, hier tritt erst nach etwa 1/2 Stunde eine leichte Trübung ein.

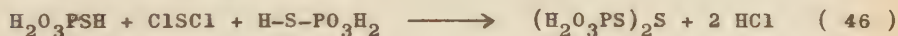
Die gute Löslichkeit im Benzol wurde benützt, um eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der Säure durchzuführen (Versuch 82). Es wurde dabei ein Molekulargewicht von 254 ermittelt, während der theoretische Wert für Säure 290 beträgt. Diese Differenz läßt sich leicht durch schon begonnenen Zerfall erklären, da die Bestimmung doch einige Zeit in Anspruch nimmt.

Zur weiteren Charakterisierung der Tetrasulfandiphosphonsäure wurde die Darstellung von Salzen versucht. Am einfachsten erschien die Fällung eines Ammoniumsalzes im wasserfreien Lösungsmittel. Hierzu wurde die Säure in Aceton gelöst und trockenes  $\text{NH}_3$  eingeleitet (Versuch 83). Dabei fiel sofort ein weißer flockiger Niederschlag aus. Die Filtration bereitete jedoch schon Schwierigkeiten, da die Substanz an der Luft sich als zerfließlich erwies und außerdem ein leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff festzustellen war. Obwohl somit kein gut zu handhabendes Ammoniumsalz erhalten wurde, wies die durchgeführte Analyse (Versuch 84) noch ein Verhältnis von  $\text{P} : \text{S} = 1 : 1,86$  (theoretisch  $1 : 2$ ) auf. Da auch bei der Phosphorsäure selbst das Triammon- und das Diammonphosphat leicht Ammoniak abgeben, war auch hier kein definiertes Ammoniumsalz zu erwarten. Es wurde deshalb keine Stickstoffanalyse mehr durchgeführt, sondern die Darstellung eines stabileren Salzes versucht. Dazu wurde diesmal eine wässrige Lösung mit Bariumhydroxyd versetzt (Versuch 85). Das Bariumsalz fiel als gelblicher Niederschlag an,

der mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Bei der Analyse des  $(\text{BaPO}_3\text{S})_2\text{S}_2$  wurde auf Barium, Schwefel und Phosphor geprüft (Versuch 86). Die erhaltenen Werte für Ba = 47,2% (theoretisch 48,9), S = 19,4% (theoretisch 22,8) und Phosphor = 9,75% (theoretisch 11,08) lagen in allen Fällen jeweils unter dem theoretischen Wert, was noch auf Verunreinigungen schließen läßt, da das errechnete Verhältnis von Ba : S : P = 1,13 : 2 : 1,04 sehr gut mit der Formel übereinstimmt. Lediglich der Bariumgehalt war im Verhältnis etwas zu hoch (1,13 statt 1,0). Da sich aber eine Umkristallisation im Wasser wegen der Unbeständigkeit des Salzes in Lösung als sehr schwierig erwies, wurde auf eine Verbesserung des Analyseergebnisses kein Wert mehr gelegt. Das Bariumsalz zeigte sich an der Luft stabil. Versucht man aber, das Salz in Essigsäure zu lösen, so fällt sehr schnell Schwefel aus.

d) Umsetzung der Monothiophosphorsäure mit  $\text{SCl}_2$

In gleicher Weise wie mit Dichlordisulfan sollte die Monothiophosphorsäure auch mit dem Dichlormonosulfan umgesetzt werden. Dabei war zu erwarten, daß die Trisulfandiphosphorsäure nach folgender Gleichung entsteht:

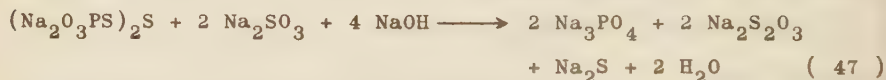


Nachdem schon bei den vorangegangenen Versuchen sich die Umsetzung der freien Monothiophosphorsäure in Äther am günstigsten erwies, wurde auch in der Folge eine ätherische Lösung der Säure verwendet. Zu dieser Lösung wurde eine nach obiger Gleichung stöchiometrische Menge an Chlorsulfan unter Rühren bei einer Temperatur von etwa  $-20^\circ\text{C}$  zugetropft (Versuch 87). Hierbei entstand wieder eine ölige Schicht am Boden des Reaktionsgefäßes. Nachdem das fast farblose Öl abgetrennt und gereinigt worden war, wurde es der quantitativen Untersuchung unterworfen. Es interessierte vor allem das Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel, das nach der Formel 1 : 1,5 sein sollte. In Versuch 88 wurde auch ein Verhältnis von 1 : 1,53 gefunden. Außerdem waren die absoluten Analysenwerte mit den theoretischen in guter Übereinstimmung. So wurde für Schwefel ein Gehalt von 38,05% (theoretisch 37,2%) und für Phosphor ein solcher von 24,05% (theore-

tisch 24,0%) gefunden. Ein Ätherat lag somit nicht vor, wenn-  
gleich der restliche Äther sehr schwer abzdampfen war, woran  
sicher auch die Zähigkeit des Öles mit schuld war.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde wieder nach der kryosko-  
pischen Methode in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt (Ver-  
such 89). In zwei Bestimmungen wurde die Werte 229 und 247 (Mit-  
telwert 238) ermittelt. Diese kommen dem für die Formel  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PS})_2$   
errechneten Molekulargewicht von 258 innerhalb der möglichen Feh-  
lergrenze sehr nahe, so daß auch auf diese Weise die Bildung von  
Trisulfandiphosphonsäure bestätigt wurde.

Als Beweis für den kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome im  
Trisulfandiphosphonat wurde noch der Sulfitabbau herangezogen.  
Die Reaktion der Trisulfanmolekel sollte mit Sulfit dabei nach  
folgendem Schema vor sich gehen:



Bei der analytischen Durchführung des Sulfitabbaus (Versuch 90)  
bestätigten die Ergebnisse die Gleichung (47). Der als Thiosul-  
fat und Sulfid ermittelte Schwefel betrug mit 34,3% zwar etwas  
weniger als zu erwarten war (theoretisch 37,2%) das erhaltene  
Verhältnis von Thiosulfat zu Sulfid kam mit 2 : 0,96 jedoch der  
Theorie (2 : 1) sehr nahe. Man darf nach diesem Ergebnis den  
kettenförmigen Charakter der Schwefelatome in der Trisulfandi-  
phosphonsäure daher als gesichert ansehen.

Im Aussehen ist die Trisulfan- ebenso wie die Tetrasulfandiphos-  
phonsäure ein fast farbloses Öl, das einen leicht gelblichen  
Schimmer besitzt. Bei tieferer Temperatur erstarrt das Öl glas-  
artig, während es beim Stehen bei Raumtemperatur allmählich  
trüb wird und unter Schwefelabscheidung zerfällt. In Wasser  
löst es sich anfangs klar zu einer stark sauren Lösung, die

aber nach wenigen Minuten trüb wird. Dagegen lassen sich nicht-wässrige Lösungen der Säure (z.B. in Aceton und Benzol) längere Zeit (etwa 1 Stunde) unzersetzt aufbewahren. Mit Bariumhydroxyd wurde ein beständigeres Salz der Säure dargestellt (Versuch 91). Die quantitative Analyse dieses  $(\text{BaO}_3\text{PS})_2\text{S}$  ergab folgende Werte (Versuch 92):

|          |       |                      |
|----------|-------|----------------------|
| Barium   | 52,0% | (theoretisch 51,8%)  |
| Schwefel | 18,0% | (theoretisch 18,2%)  |
| Phosphor | 10,9% | (theoretisch 11,75%) |

Damit ist auch die quantitative Zusammensetzung des Bariumsalzes der Trisulfandiphosphonsäure bestätigt. Wenn man das errechnete Atomverhältnis Barium zu Schwefel zu Phosphor von 2 : 2,97 : 1,86 mit der Theorie (2 : 3 : 2) vergleicht, so fällt lediglich der Phosphorwert etwas ab.

#### e) Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Monothiophosphorsäure mit Chlorsulfanen im molekularen Verhältnis 2 : 1 in ätherischer Lösung konnten Sulfandiphosphonsäuren gewonnen werden, deren Schwefelkette vom eingesetzten Chlorsulfan abhängt. Die erhaltenen freien Säuren  $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PS})_2\text{S}_x$  sind farblose bis leicht gelbliche zähe Öle, die bei Raumtemperatur unter Luftabschluß längere Zeit beständig sind. An der Luft zerfallen sie jedoch unter Schwefelabscheidung. Ihre Zusammensetzung wurde durch quantitative Bestimmung des Phosphors und des Schwefels ermittelt. Ferner wurde die Kettenstruktur des Schwefels durch den Sulfitabbau bewiesen. Die Größe der Moleküle konnten des weiteren durch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nachgewiesen werden. In Lösung zerfallen die Säuren ziemlich rasch. Mit Wasser erhält man Phosphorsäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Außerdem wurden von den Säuren die stabilen Bariumsalze dargestellt und analysiert. Dagegen sind die Ammoniumsalze nicht faßbar.

## 2. Reaktionen der Tetrathiophosphorsäure mit $S_xCl_2$

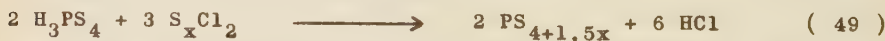
### a) Allgemeines

Von den weiteren Thiophosphorsäuren, der Dithio- und der Trithiophosphorsäure, ist bekannt; daß sie als definierte Säuren sehr instabil sind und leicht in Monothiophosphorsäure und Orthophosphorsäure disproportionieren. Es ist daher äußerst schwierig, eine reine Di- oder Trithiophosphorsäure darzustellen. Man hat fast immer ein Gemisch verschiedener Thiophosphorsäuren vorliegen. Aus diesem Grunde ist es unmöglich, definierte Produkte bei der Umsetzung von Di- oder Trithiophosphorsäure mit Chlorsulfanen zu erhalten. Zieht man auch noch in Betracht, daß diese höheren Thiosäuren mehrere basische S-H-Gruppierungen pro Molekül besitzen, so werden die Reaktionsmöglichkeiten nur noch vielfältiger und unübersichtlicher.

Es wurde daher unterlassen, die mittleren Thiosäuren mit Chlorsulfanen umzusetzen und gleich die Reaktionen der Tetrathiophosphorsäure mit  $S_xCl_2$  betrachtet. Als dreibasige Säure mit drei gleichrangigen S-H-Gruppierungen wird sie nicht wie die Monothiophosphorsäuren mit Chlorsulfanen zu einem niedermolekularen dimeren Produkt reagieren, da hierzu 2 Moleküle  $H_3PS_4$  mit denselben 3 Molekülen Chlorsulfan sich nach folgender Gleichung umsetzen müßten:



Eine solche Reaktion ist jedoch auf Grund des sterischen Aufbaus der Tetrathiophosphorsäure nicht möglich. Es muß also eine Vernetzung eintreten. Die Gleichung



ist demnach nur als Summenformel aufzufassen. Im einzelnen wird die Gesamtreaktion über folgende Stufen verlaufen:



freiwerdende Kristallwasser wird bei dieser Temperatur sofort ausgefroren und kann somit eine Hydrolyse nicht mehr bewirken. Nachdem die Ätherphase abfiltriert worden war, wurde eine reine ätherische Lösung von  $\text{H}_3\text{PS}_4$  erhalten, wie die Analyse (Versuch 95) zeigte, wonach das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel 1 : 3,96 beträgt. In 1 ml Äther waren in verschiedenen Versuchen zwischen 25 mg und 30 mg Tetrathiophosphorsäure enthalten, wie die Analysen ergaben. Der Phosphor wurde dabei nach LORENTZ (Versuch 67) bestimmt, während der Schwefel durch Oxydation mit Jod ermittelt wurde. Ähnlich wie bei der Monothiophosphorsäure oxydiert überschüssiges Jod in alkalischer Lösung den Schwefel der Tetrathiophosphorsäure bis zum Sulfat:



#### b) Umsetzung der Tetrathiophosphorsäure mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$

Zu einer ätherischen Lösung von  $\text{H}_3\text{PS}_4$  wurde bei etwa  $-70^\circ$  eine nach Gleichung (49) äquimolekulare Menge an  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , das ebenfalls in Äther gelöst worden war, unter Rühren langsam zugetropft. Dabei bildete sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der nach beendeter Reaktion (HCl-Abspaltung) abgesaugt wurde und sich als plastisches Produkt erwies (Versuch 96).

Zur genaueren Untersuchung wurde die Substanz erst einmal einige Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Da sich sowohl Schwefel als auch Phosphorsulfide ( $\text{P}_4\text{S}_{10}$  und  $\text{P}_3\text{S}_4$ ) ins  $\text{CS}_2$  lösen, konnte hierbei schon eine Unterscheidung getroffen werden: auch nach mehreren Stunden waren nur Spuren von Schwefel herausgelöst worden. Mit anderen sonst üblichen organischen Lösungsmitteln konnte ebenfalls keine Lösungswirkung erzielt werden. Auch in Wasser und schwachen Säuren war das Produkt unlöslich. Dagegen konnte es durch Kochen mit Laugen bereits nach kurzer Zeit vollständig aufgelöst werden. Wie die qualitative Untersuchung ergab, waren hierbei Phosphat und Sulfid entstanden. Daneben hatten sich noch Spuren von Chlorid gebildet.

Die Feststellung des Schmelzpunktes war das Ziel der weiteren Untersuchung. Das Produkt unterschied sich hierbei wieder wesentlich von bisher bekannten Phosphorsulfiden, da es zwischen

220° und 240°C schmolz, während z.B.  $P_4S_{10}$  einen Schmelzpunkt von 290°C aufweist.

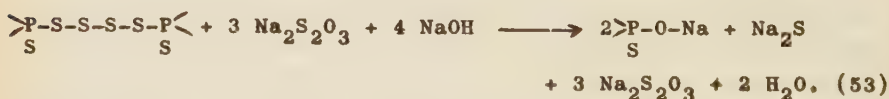
Im Geruch zeigt das Produkt gewisse Ähnlichkeit mit  $P_4S_{10}$  da es ebenfalls nach Schwefelwasserstoff riecht. Ansonsten ist es aber im Aussehen (hellgelb) und in der Konstitution (plastisch amorph) wesentlich verschieden. Auch beim Stehen an der Luft verändert es sich, indem es zerfließlich wird (Versuch 97).

Die quantitative Untersuchung schließlich ergab weitere Aufschlüsse über die Zusammensetzung des Produktes. Danach besteht es zu 10,5% aus Phosphor und zu 89,5% aus Schwefel. Nur Spuren von etwa 0,5% waren an Chlor enthalten. Es lag somit ein Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel wie 1 : 8,25 vor, während aus der Gleichung (49) nur ein solches von 1 : 7 zu erwarten wäre (Versuch 98).

Nachdem die ätherische Tetrathiosphorsäure-Lösung auch bei -20°C noch einige Zeit stabil ist und erst bei höherer Temperatur in  $H_2S$  und  $P_2S_5$  zerfällt, wurde Versuch 96 bei dieser höheren Temperatur (-20°C) wiederholt. Dabei war mit einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit und damit eventuell mit einer anderen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu rechnen. Im Aussehen war die in Versuch 99 erhaltene Substanz mit der ursprünglich erhaltenen identisch. Erst die quantitative Untersuchung ergab eine geringe Verschiebung der Prozentgehalte an Phosphor und Schwefel, nämlich 11,8 bzw. 86,5%. Der Gehalt an Chlor blieb mit 0,3% gleich groß. Das Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel hatte sich mit 1 : 7,1 wesentlich zum theoretischen Wert (1 : 7) hin verschoben (Versuch 100). Daß die Schwefelwerte immer höher liegen, als die theoretische Formel ( $PS_7$ ) erwarten läßt, kann mit Hilfe des noch enthaltenen Chlors erklärt werden. An den Kettenenden können, wenn kein Ringschluß vorliegt,  $P-S-S_2Cl$ -Gruppen hängen, wodurch der Schwefelanteil pro Phosphoratom sich natürlich erhöht. Je größer nun die Moleküle werden, bzw. je mehr Ringschlüsse bei der Reaktion eintreten, umso geringer werden die pro Molekül enthaltenen  $P-S-S_2Cl$ -Gruppen. Das Verhältnis von Phosphor zu Schwefel nähert sich dabei dem Wert 1 : 7. Das im Versuch 99 erhaltene Produkt läßt sich mit der Summenformel  $(PS_{7,1})_x$  wiedergeben, wobei der Faktor x den Polymerisationsgrad wiedergibt. Eine Bestimmung die-

ses Faktors wäre durch eine Molekulargewichtsmessung möglich. Da jedoch das Phosphorpolysulfid  $(PS_{7,1})_x$  in den zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln nicht löslich war (ein Beweis für ein Polymeres), konnte auf diese Weise  $x$  nicht ermittelt werden. Die Möglichkeit, aus dem Chlorgehalt den Wert für  $x$  zu errechnen, wie es beim  $(CS_5)_x$  durchgeführt worden war, konnte hier auch nicht einigermaßen die tatsächliche Größe der Moleküle widergeben. Die Verzweigung bei der dreibasigen Tetrathiohosphorsäure ermöglicht in viel größerem Umfang die Bildung von Ringen und Vernetzungen der einzelnen Ketten untereinander, so daß sich bei einer Berechnung der Molekülgröße auf Grund des Chlorgehalts ein viel zu kleines Molekulargewicht und damit auch ein viel zu kleiner Polymerisationsgrad ergeben würde. Es kann somit keine Angabe über das Molekulargewicht der Substanz  $(PS_{7,1})_x$  gemacht werden.

In früheren Untersuchungen wurden die Schwefelketten vielfach durch den Sulfitabbau nachgewiesen. Auch das Phosphorpolysulfid wurde mit alkalischer überschüssiger Sulfitlösung behandelt und entstandenes Sulfid und Thiosulfat getrennt bestimmt. Nach folgender Gleichung wäre zu erwarten, daß die Schwefelkette, bestehend aus 4 Schwefelatomen zwischen je zwei Phosphoratomen, zu drei Molekülen Thiosulfat und ein Molekül Sulfid abgebaut wird.



Außerdem wird die semipolare Phosphor-Schwefel-Bindung mit Alkalilauge hydrolysiert werden und ein weiteres Molekül Sulfid pro Phosphoratom bilden:



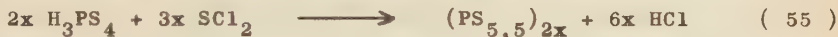
Insgesamt werden somit, da pro Phosphoratom drei Schwefelketten ausgehen, 4,5 Moleküle Thiosulfat und 2,5 Moleküle Sulfid pro Phosphoratom gebildet.

Es ergaben sich dabei zwar einheitliche Werte beim Abbau derselben Substanz, genaue Aussagen über die Länge der Schwefelketten zwischen den Phosphoratomen ließen sich damit jedoch nicht machen. Die schon erwähnten  $P-S-S_2-Cl$ -Gruppen und der am

Phosphor semipolar gebundene Schwefel P-S verschieben die Sulfid- und Thiosulfatwerte erheblich (Versuch 101). Statt 55,7% wurden nur 46,3% Schwefel als Thiosulfat abgebaut. Dafür wurden 34,0% Schwefel als Sulfid ermittelt, während theoretisch nur 30,8% zu erwarten waren. Aus der Bildung von Thiosulfat neben Sulfid beim Abbau mit Sulfit läßt sich lediglich das Vorhandensein von Schwefelketten überhaupt beweisen.

c) Umsetzung der Tetrathiosphosphorsäure mit  $\text{SCl}_2$

Die vorangegangenen Versuche haben gezeigt, daß die Tetrathiosphosphorsäure mit Dichlordisulfan zu einem polymeren Phosphorsulfid  $(\text{PS}_{7,1})_x$  reagiert. Bringt man die Thiophosphorsäure nun mit Dichlormonosulfan zur Umsetzung, so war nach folgender Gleichung ein Phosphorpolysulfid mit einem geringeren Schwefelgehalt zu erwarten, da hier zwischen den Phosphoratomen jeweils nur Ketten mit drei Schwefelatomen gebildet werden konnten:



Die Tetrathiosphosphorsäure wurde wieder in ätherischer Lösung vorgegeben und unter Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  die  $\text{SCl}_2$ -Lösung langsam zugetropft. Dabei wurde ein hellgelbes Produkt gebildet (Versuch 102). Nachdem es abfiltriert und getrocknet worden war, hatte es eine plastische Konsistenz und war äußerlich mit dem  $(\text{PS}_{7,1})_x$  identisch. Erst die quantitative Analyse bewies eine andere Zusammensetzung. Das Produkt setzte sich aus 14,4% Phosphor und 85,4% Schwefel zusammen. Daneben waren noch Spuren von etwa 0,5% Chlor enthalten. Aus dieser Untersuchung (Versuch 103) errechnet sich ein Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel wie 1 : 5,74, so daß das Produkt mit der Formel  $(\text{PS}_{5,74})_x$  wiedergegeben werden kann.

Zur weiteren Charakterisierung des Phosphorpolysulfids wurde es mit Natronlauge gekocht. Nach etwa einer Stunde hatte es sich vollkommen gelöst. Die qualitative Untersuchung der Lösung ergab Phosphat und Sulfid. Mit Silbernitrat konnte nach Entfernung des Sulfids nur eine schwache Trübung von Silberchlorid festgestellt werden (Versuch 104).

Der Schmelzpunkt war wie schon beim  $(\text{PS}_{7,1})_x$  über einen weiteren Temperaturbereich ausgedehnt. Bei etwa  $215^\circ$  fing die Substanz

an unter Aufblähen flüssig zu werden und war erst bei  $240^{\circ}\text{C}$  vollkommen geschmolzen. Bei Raumtemperatur konnte das Phosphorpolysulfid unter Luftausschluß längere Zeit in ihrer festen Plastizität aufbewahrt werden. Ließ man die Substanz jedoch offen stehen, so wurde sie allmählich zerfließlicher, wobei Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen war.

Abschließend wurde noch probeweise die ortho-Phosphorsäure in wasserfreiem Milieu bei Raumtemperatur mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zusammengegeben. Es sollte dabei beobachtet werden, ob auch P-O-H-Gruppen mit Cl-S-Gruppen reagieren können (Versuch 105). Nachdem die Lösung zwei Tage gestanden hatte, blieb sie immer noch klar und wie die Aufarbeitung zeigte, waren die Ausgangsprodukte unangegriffen geblieben. Damit dürfte bewiesen sein, daß bei gleichzeitigem Vorhandensein von P-S-H- und P-O-H-Gruppen nur die ersteren sich mit Cl-S-Cl-Gruppen unter HCl-Abspaltung umsetzen.

#### d) Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Tetrathiosphorsäure in ätherischer Lösung bei  $-20^{\circ}$  bis  $-70^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , bzw.  $\text{SCl}_2$  wurden polymere Produkte der Zusammensetzung  $(\text{PS}_{7,1})_x$ , bzw.  $(\text{PS}_{5,75})_x$  erhalten. Die Phosphorpolysulfide, wie sie auf Grund der Schwefelketten, durch welche die Phosphoratome miteinander verbunden sind, bezeichnet werden können, sind hellgelb gefärbt, besitzen plastische Konsistenz und einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Unter Luftabschluß sind die Produkte lange Zeit unverändert haltbar. Ein geeignetes Lösungsmittel wurde nicht gefunden. In Alkaliläugen können Phosphorpolysulfide nur unter Hydrolyse zu Phosphat, Sulfid und Schwefel, der bei längerem Kochen ebenfalls zu Sulfid abgebaut wird, gelöst werden. Die Schmelzpunkte der beiden Produkte liegen in einem weiteren Temperaturbereich zwischen  $220^{\circ}$  und  $240^{\circ}$ , bzw.  $215^{\circ}$  und  $240^{\circ}\text{C}$ . Die oben angegebene Zusammensetzung konnte durch genaue quantitative Analyse ermittelt werden. Im Falle der  $(\text{PS}_{7,1})_x$  wurde ferner noch der Abbau der Schwefelkette mit Sulfit durchgeführt. Dabei konnte ein qualitativer Nachweis für die Kettenstruktur der Schwefelatome zwischen den Phosphoratomen geführt werden.

Eine quantitative Aussage war auf Grund der nicht übersehbaren Kettenenden  $P-S_x-Cl$ , bzw.  $P-S-H$  nicht möglich.

### III. Umsetzung der Thioarsensäuren mit Chlorsulfanen

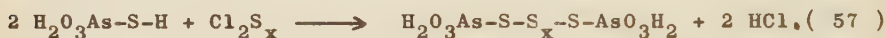
#### 1. Reaktionen der Monothioarsensäure mit $S_xCl_2$

##### a) Literatur und Allgemeines

Ebenso wie bei den Thiophosphorsäuren sind auch bei den Thioarsensäuren die Salze schon seit langem zugänglich. Am längsten bekannt ist die Darstellung des Kaliumsalzes der "Mono-sulfoxyarsensäure"  $H_2KAsSO_3$ , das bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das sekundäre Kaliumarsenat von C.BONQUET und A.CLOEZ<sup>34)</sup> 1845 erhalten wurde. Als freie Säuren dagegen waren bis vor kurzem nur die Mono- und die Dithioarsensäure zugänglich. Die Monothioarsensäure erhielt erstmals L.W.MC.CAY<sup>35)</sup> im Jahre 1899 aus dem Bariumsalz, das er in wässriger Aufschlammung mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure schüttelte. Er erhielt in der Kälte ein stark saures, anfangs klares Filtrat einer wässrigen Monothioarsensäure. Die Dithioarsensäure war zur selben Zeit von K.PREIS<sup>36)</sup> und L.W.Mc.CAY<sup>37)</sup> in nachweisbaren Mengen beim längeren Behandeln von verdünnter Arsensäurelösung mit Schwefelwasserstoff hergestellt worden. C.F. NILSON<sup>38)</sup> versuchte schon 1876 bei der Darstellung von Sulfiden des Arsens, die Tetrathioarsensäure aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit Salzsäure zu erhalten. Dabei konnte er ein Produkt eliminieren, von dem er annahm, daß es sich um die  $H_3AsS_4$  handelte. In Wirklichkeit hatte er nur das Zersetzungsprodukt  $As_2S_5$  in Händen. L.W.MC.CAY<sup>39)</sup> nahm sich später auch dieser Thioarsensäure an. Nach genauen Untersuchungen der Reaktion von  $Na_3AsS_4$  mit wässriger verdünnter Salzsäure kam er zu dem Ergebnis, daß unter diesen Bedingungen die Tetrathioarsensäure nicht darstellbar ist, da die Säure bei den gegebenen Temperaturen nicht mehr existent ist. Die Zersetzung geht nach folgender Gesamtgleichung vor sich:



Erst M.SCHMIDT und K.RESCH gelang es, in der schon erwähnten Arbeit eine ätherische Lösung des  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  zu erhalten. Diese Lösung zerfällt jedoch schon bei einer Temperatur von etwa  $-90^\circ\text{C}$ . Die Beständigkeit der Thiosäuren nimmt also vom Phosphor zum Arsen ab. Während die Monothiophosphorsäure in wässriger Lösung bei Raumtemperatur noch sehr gut zu handhaben ist, wird eine wässrige Monothioarsensäure schon bei  $0^\circ$  sofort durch Schwefelabscheidung trübe. Für die Umsetzbarkeit mit Chlorsulfanen aber sollte bei Anwendung von ätherischer Lösung und tiefer Temperatur die Stabilität noch genügend groß sein. Fraglicher erschien lediglich, ob das erhaltene Produkt, die Sulfandiarsonsäure, für eine Eliminierung aus dem Reaktionsgemisch noch stabil genug ist. Die Umsetzung sollte nach dem gleichen Schema wie bei der Monothiophosphorsäure vor sich gehen:



Wen auch die Säurestärke von der Phosphorsäure zu Arsensäure abnimmt, so ist doch mit einer wesentlichen Verminderung der Reaktionsfähigkeit des As-S-H-Gruppierung nicht zu rechnen, d.h. mit Chlorsulfanen mußte eine HCl-Abspaltung eintreten.

#### b) Ausgangsprodukte und Analysenmethoden

Als Ausgangsstoff sollte wieder  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SCl}_2$  dienen. Der andere Reaktionspartner, die Monothioarsensäure, wurde durch Freisetzung aus dem Natriumsalz (Versuch 106) mit ätherischer Salzsäure bei  $-78^\circ$  gewonnen (Versuch 107). Das im Salz enthaltene Kristallwasser wurde bei dieser Temperatur bei der Freisetzung sofort ausgefroren und kann somit keine Hydrolyse mehr bewirken. Es wurde so eine bei tiefer Temperatur stabile ätherische Lösung der Monothioarsensäure gewonnen. Das Atomverhältnis von Arsen zu Schwefel betrug  $1 : 1,002$  (Versuch 110). Erst beim Erwärmen auf  $20^\circ$  konnte Zersetzung unter Schwefelabscheidung (durch Oxydation des entstehenden Schwefelwasserstoffs an der Luft) beobachtet werden.

Die durchzuführenden Schwefel- und Arsenanalysen der in der Folge erhaltenen Reaktionsprodukte wurden auf graphimetrische Weise durchgeführt. Der Schwefel wurde in bewährter Methode als Bariumsulfat und das Arsen analog dem Phosphor als Magne-

siumpyroarsenat bestimmt (Versuch 109). Zur Schnellbestimmung des Schwefels der freien Thioarsensäure konnte auch das jodometrische Verfahren angewandt werden:



Die Rücktitration des überschüssigen Jods mit 0,1 n Thiosulfatlösung mußte allerdings im Neutralen geschehen (Versuch 108), da man sonst Gefahr läuft, daß im sauren Milieu die Arsensäure das Jodid zum Jod oxydiert:



### c) Umsetzung mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$

Die bereits erwähnte ätherische Monothioarsensäure wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren wurde dann eine Lösung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  langsam zugegeben. Schon während des Zutropfens schied sich von der ursprünglich klaren Lösung ein flockiger gelber Niederschlag ab (Versuch 111). Somit stand dieser Versuch mit dem erhaltenen festen Produkt im Gegensatz zu der Umsetzung der Monothiophosphorsäure mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , wobei ein in Äther unlösliches öliges Produkt erhalten worden war. Der Unterschied von Phosphor zu Arsen dürfte aber nicht so groß sein, daß die Tetrasulfandiphosphorsäure flüssig und die Tetrasulfandiarsonsäure fest ist.

Das feste Reaktionsprodukt wurde jedenfalls genau untersucht (Versuch 112). Dabei konnte festgestellt werden daß die Substanz aus einem Gemisch von Schwefel und Arsenpentasulfid besteht. Das Atomverhältnis von Arsen zu Schwefel wurde mit 1 : 6,2 ermittelt. Es handelt sich also um Zerfallsprodukte der eingesetzten Lösungen.

Ferner wurde auch das Filtrat des Versuches 111 einer eingehenden Analyse unterworfen (Versuch 113). Hier hatte das Arsen ein leichtes Übergewicht bei der Verhältnisanalyse, nämlich  $\text{S} : \text{As} = 1 : 1,5$ . Dabei liegt auf Grund qualitativer Analysen der Schwefel als Sulfid und das Arsen als Arsenat vor.

Danach ist die freie Monothioarsensäure zwar in ätherischer Lösung bei  $0^\circ$  noch einige Zeit haltbar, bei Umsetzungen mit

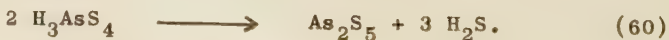
Chlorsulfanen aber zerfällt sie oder auch die eventuell schon gebildete Sulfandiarsonsäure in Schwefel, Sulfid, Arsenat und Arsenpentasulfid. Inwieweit dabei die Zerfallsprodukte auf schon gebildete Sulfandiarsonsäure schließen lassen, bleibt ungeklärt. Die Aufklärung dieser für den Gesamtüberblick unwesentlichen Fragen würde hier zu weit führen. Viel mehr Gewicht wurde auf die präparative Darstellung der phosphoranalogen Tetrasulfandiarsonsäure gelegt.

Als weiteres Verfahren für eine erfolgreiche Umsetzung des Natriummonothioarsenats mit  $S_2Cl_2$  erschien die Methode zur Darstellung von Kaliumhexathionat (Tetrasulfandikaliumsulfonat) nach M. GOEHRING nachahmenswert. Bei Raumtemperatur wurden Lösungen von  $Na_3AsO_3S \cdot 12 H_2O$  in Wasser,  $S_2Cl_2$  in Tetrachlorkohlenstoff und HCl in Wasser schnell zusammengegeben und kräftig geschüttelt. Nach Neutralisation mit Lauge sollte eventuell gebildete Sulfandiarsonsäure als Salz stabilisiert und dann durch fraktionierte Kristallisation aus der filtrierten Reaktionslösung eliminiert werden (Versuch 114). Die Reaktionsprodukte waren nicht leicht zu charakterisieren, da die Hydrolysenprodukte von  $S_2Cl_2$  und die Zersetzungsprodukte von  $Na_3AsO_3S$  die Übersicht erheblich erschwerten (Versuch 115 und 116). Trotz Wiederholung der Umsetzung gelang es in keinem Falle, ein Salz der Sulfandiarsonsäure zu erhalten. Die Verhältnisse beim Kaliumhexathionat liegen insofern günstiger, als dieses ein bei Raumtemperatur stabiles und gut charakterisiertes Salz darstellt. Von den Salzen der unbekannten Tetrasulfandiarsonsäure dagegen muß angenommen werden, daß sie sehr viel weniger stabil sind.

## 2. Reaktionen der Tetrathioarsensäure mit $S_xCl_{2-x}$

### a) Allgemeines

K. RESCH stellte, wie schon erwähnt, erstmals eine ätherische Lösung der Tetrathioarsensäure dar. Er beschrieb sie als instabile, bei etwa  $-90^\circ$  nach folgender Gleichung zerfallende Säure:



Es war daher von Anfang an ein schwieriges Unterfangen, diese Thioarsensäure für weitere Umsetzungen zu verwenden. Trotzdem sollte versucht werden, eine Tetrathioarsensäure analoge Reaktion mit  $S_2Cl_2$ , bzw.  $SCl_2$  zu erreichen und dabei ein Arsenpolysulfid nach folgender Summengleichung darzustellen:



### b) Ausgangsprodukte

Die für die folgenden Versuche benötigte Tetrathioarsensäure wurde aus frisch hergestelltem  $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (Versuch 117) freigesetzt. Dazu wurde eine ätherische Salzsäure auf  $-100^\circ$  mit Hilfe eines Petroläther-Trockeneis-Gemisches abgekühlt. Es wurden dann solange kleine Anteile des Natriumsalzes zugegeben, bis die überstehende Lösung chloridfrei war. Durch Absaugen von ausgefallenem  $\text{NaCl}$  und von ausgefrorenem Wasser mit einer Umkehrfritte bei ebenfalls  $-100^\circ$ , wurde eine klare Lösung von  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  in Äther erhalten (Versuch 118). Beim längeren Stehen wurde die Lösung allerdings durch Zersetzungsprodukte trübe.

### c) Umsetzung von $\text{H}_3\text{AsS}_4$ mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$

Zu der gekühlten ätherischen Lösung der Tetrathioarsensäure wurde unter Rühren eine nach Gleichung (61) äquivalente Menge an  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , das in Äther gelöst ebenfalls vorgekühlt worden war, zugetropft. Dabei schied sich wie bei der Umsetzung der  $\text{H}_3\text{PS}_4$  ein gelber Niederschlag ab (Versuch 119). Die Untersuchung dieses Produktes erfolgte in einem weiteren Versuch. Überraschenderweise war das Produkt in erhitztem Schwefelkohlenstoff löslich, während sich  $(\text{PS}_{7,1})_x$  als darin unlöslich erwiesen hatte. Umgekehrt sind sowohl Schwefel als auch Arsenpentasulfid in  $\text{CS}_2$  gut löslich. Die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes ergab dann zu 18,5% Arsen und zu 70% Schwefel. Der Rest war noch anhaftendes Lösungsmittel und etwas Chlor. Aus diesen Werten ergab sich ein Atomverhältnis von Arsen zu Schwefel = 1 : 3,65 (Versuch 120). Damit konnte kein Arsenpolysulfid vorliegen. Es handelt sich bei der durch Um-

setzung von  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  erhaltenen Substanz somit um die Zersetzungsprodukte  $\text{As}_2\text{S}_5$  und Schwefel.

Die Tetrathioarsensäure läßt sich demnach bei  $-100^\circ$  nicht mehr umsetzen, da diese Temperatur schon zu nahe an ihrer Zersetzungstemperatur liegt. Andererseits sind die präparativen Schwierigkeiten für eine weitere Herabsetzung der Reaktionstemperatur schon zu groß, um noch Ergebnisse zu erzielen.

Die Möglichkeit einer heterogenen Umsetzung des stabileren Natriumsalzes der Thioarsensäure mit Chlorsulfanen erwies sich schon an früherer Stelle mit anderen Thiosalzen einigemal als erfolglos.

### 3. Zusammenfassung

Auf Grund des leichten Zerfalls der Thioarsensäure – die Monothioarsensäure zerfällt bei etwa  $0^\circ$ , die Tetrathioarsensäure bei  $-90^\circ$  – war es bei den vorangegangenen Versuchen nicht möglich, eine Sulfandiarsonsäure bzw. ein Arsenpolysulfid, wie es beim Phosphor noch möglich war, darzustellen. In allen Fällen wurden Zersetzungsprodukte wie Arsenat bzw.  $\text{As}_2\text{S}_5$  und Schwefel erhalten.

### IV. Umsetzungen der Thioantimon- und Thiozinnsäuren mit Chlorsulfanen

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Thiosäuren der Elemente der V. Hauptgruppe mit Chlorsulfanen umgesetzt werden. Es wurde anfangs daran gedacht, auch die Thiozinnsäure mit in diesen Kreis einzubeziehen. Vorversuche zur Darstellung der freien Tetrathioantimon- und der Tetrathiozinnsäure haben jedoch gezeigt, daß diese Säuren bei noch tieferen Temperaturen als die Tetrathioarsensäure schon zerfallen. Auf Grund der negativen Ergebnisse jedoch, die mit den Thioarsensäuren erzielt worden waren, wurden deshalb die Versuche auf die Thiosäuren dieser beiden letzten Elemente nicht mehr ausgedehnt. Wie das Beispiel Phosphor gezeigt hat, sind die bei den Umsetzungen erhaltenen Produkte noch instabiler als die Ausgangsstoffe, so daß auch aus diesem Grunde eine Einstellung der weiteren Versuche als gerechtfertigt erschien.

Die Abstufung der Beständigkeit der Thiosäuren vom Phosphor zum Antimon stimmt außerdem auch mit den sonstigen Eigenschaften der Elemente der V. Gruppe überein. Vom letzten Element, dem Wismut, das den größten Metallcharakter dieser Gruppe besitzt, sind überhaupt keine Thiosäuren mehr bekannt.

### C. Beschreibung der Versuche

#### I. Umsetzungen der Trithiokohlensäure mit Chlor-Schwefel-Verbindungen

##### 1. Reaktionen von Trithiokohlensäure mit Chlorsulfanen

###### a) Darstellung der Ausgangssubstanzen

###### Versuch 1

Zweck: Darstellung von Bariumtrithiocarbonat.

Durchführung: Man löst 320 g  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  in 1,5 l warmem Wasser, halbiert die Lösung, sättigt die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff und gießt dann beide Teile zusammen in eine 3 l Flasche. Zu der etwas erwärmten Lösung gibt man 80 g Schwefelkohlenstoff und schüttelt eine Stunde gut durch, wobei Bariumtrithiocarbonat ausfällt. Es wird abfiltriert, zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrat kann man mit dem Waschalkohol noch weiteres Salz ausfällen. Das  $\text{BaCS}_3$  wird dann im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 180 g.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Bariumhydrogensulfid mit Schwefelkohlenstoff erhält man in guter Ausbeute Bariumtrithiocarbonat, das jedoch mit etwas Bariumhydroxyd verunreinigt ist.

###### Versuch 2

Zweck: Freisetzung der Trithiokohlensäure aus dem Bariumsalz.

Durchführung: 150 ml konz.  $\text{HCl}$  werden in einem Becherglas mit Eis und Wasser auf das Vierfache verdünnt. Unter kräftigem Rühren gibt man 50 g  $\text{BaCS}_3$  in kleinen Anteilen dazu. Es wird dann mit eiskaltem Wasser verdünnt, bis die Lösung klar ist. Dabei scheidet sich die orangefarbene ölige Trithiokohlensäure am Boden des Gefäßes ab. Im Scheidetrichter wird das Öl vom Wasser getrennt und dann mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Durch einen mit Glaswolle gefüllten Trichter wird die  $\text{H}_2\text{CS}_3$  sodann vom  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  abfiltriert und sofort auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei sie erstarrt und gut einige Tage haltbar ist. Die Ausbeute beträgt etwa 10 g = 50% der Theorie.

Ergebnis: Aus Bariumtrithiocarbonat kann mit Salzsäure in präparativ ausreichender Menge Trithiokohlensäure freige-

setzt werden.

### Versuch 3

Zweck: Bestimmung des Gehalts an Trithiokohlensäure in dem nach Versuch 2 hergestellten Öl.

Durchführung: 30 bis 50 mg der Säure wurden eingewogen und mit Aceton in einen 300 ml Weithalskolben gespült, in dem 15 ml 0,1 n Jodlösung und 1 g  $\text{NaHCO}_3$  vorgegeben sind. Mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung wurde dann das unverbrauchte Jod gegen Stärke als Indikator zurücktitriert.

|          |               | Aus der Titration                    |                |
|----------|---------------|--------------------------------------|----------------|
| Einwage: | Jodverbrauch: | ber. Menge $\text{H}_2\text{CS}_3$ : | Prozentgehalt: |
| 27,3 mg  | 4,85 ml       | 26,7 mg                              | 97,8 %         |
| 40,2 "   | 7,1 "         | 39,1 "                               | 97,3 %         |
| 36,5 "   | 6,6 "         | 36,3 "                               | 99,7 %         |
| 29,6 "   | 5,35 "        | 29,5 "                               | 99,7 %         |

1 ml 0,1 n Jod entspricht 5,5 mg  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , das sind 0,5 m Val.

Ergebnis: Die in Versuch 2 erhaltene Trithiokohlensäure kann nach den obigen Analysenwerten als ziemlich reine Säure angesprochen werden. Nach dem angegebenen Titrationsverfahren mit Jod kann auch der Gehalt an Trithiokohlensäure immer rasch bestimmt werden.

### b) Vorversuche

### Versuch 4

Zweck: Quantitative Schwefelbestimmung nach Wurzschnitt.

Durchführung: In eine Wurzschnitt-Bombe wägt man 50 bis 70 mg der zu untersuchenden Probe ein, füllt bis zur Hälfte der Bombe mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  auf und gibt etwa 5 Tropfen Glykol dazu. Dann verschließt man die Stahlbombe gut und zündet sie mit einer kleinen Gasflamme in einem Sicherheitsofen. Nach dem Abkühlen löst man den erstarrten Inhalt mit heißem Wasser auf, wäscht die Bombe gut aus und neutralisiert die alkalische Lösung mit Eisessig. Man füllt dann die Lösung in einen 250 ml Meßkolben ein und verwendet jeweils 50 ml zur weiteren Bestimmung.

Man säuert die in ein Becherglas einpipettierte Lösung noch mit 2 n Salzsäure an und fällt den zum Sulfat oxydierten Schwefel in der Siedehitze als

als  $\text{BaSO}_4$ , indem man etwa 5 ml 10%ige  $\text{BaCl}_2$ -Lösung langsam zulaufen läßt. Nach längerem Stehen filtriert man im  $\text{A}_1$ -Filtriertiegel ab und glüht den Niederschlag bei etwa  $800^\circ$ .

1 mg  $\text{BaSO}_4$  entspricht 0,1374 mg Schwefel.

Ergebnis: Schwefel von jeder Oxydationsstufe wird durch den Wurzschmitt-Aufschluß zu Sulfat oxydiert und kann dann als  $\text{BaSO}_4$  gefällt und bestimmt werden.

#### Versuch 5

Zweck: Quantitative Chloridbestimmung nach Volhard.

Durchführung: Die zu untersuchende Probe wird wie in Versuch 4 mit der Wurzschmitt-Bombe aufgeschlossen. 50 ml der dabei erhaltenen neutralen Lösung werden dann zur Entfernung von überschüssigem Peroxyd kurz aufgeköcht, mit 2 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzt und etwa 1 ml 5%ige Chromatlösung zugegeben. Mit 0,1 n  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wird dann nach Volhard das Chlorid titriert.

1 ml 0,1 n  $\text{AgNO}_3$ -Lösung entspricht 3,55 mg Chlorid.

Ergebnis: An Schwefel gebundenes Chlor wird in der Wurzschmitt-Bombe zu  $\text{NaCl}$  aufgeschlossen und kann dann mit 0,1 n  $\text{AgNO}_3$ -Lösung titriert werden.

#### Versuch 6

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Bariumtrithiocarbonat beim Zugeben von Dischwefeldichlorid (Dichlordisulfan).

Durchführung: Eine Probe des Salzes wurde in einem kleinen Kolben vorgegeben und dazu einige Tropfen trockenes  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Dabei konnte Wärmeentwicklung festgestellt werden. Es wurde ein gelber Reaktionskuchen erhalten. Mit Wasser ließ sich lediglich  $\text{BaCl}_2$  herauslösen.

Ergebnis: Auf Grund der auftretenden Wärme kann auf eine Reaktion geschlossen werden, die jedoch besser unter milderer Bedingungen durchgeführt wird.

#### Versuch 7

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Trithiokohlensäure beim Zugeben von Dischwefeldichlorid.

Durchführung: Etwa 2 ml der trockenen  $\text{H}_2\text{CS}_3$  wurden vorgegeben und bei Zimmertemperatur etwas  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  langsam zutropft. Unter stürmischer Gasentwicklung trat Erwärmung des Reaktionsgefäßes ein. Neben  $\text{H}_2\text{S}$  konnte in dem entwickelten Gas noch etwas  $\text{HCl}$  festgestellt werden. Es blieb nach beendeter Reaktion ein oranger schmieriger Rückstand.

Ergebnis: Es tritt offensichtlich eine Reaktion zwischen den beiden Flüssigkeiten ein, die aber bedingt durch die Wärmeentwicklung recht stürmisch und noch unübersichtlich verläuft.

c) Quantitative Umsetzungen mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$

Versuch 8

Zweck: Umsetzung von Bariumtrithiocarbonat mit Dischwefeldichlorid.

Durchführung: In einen 3-Halskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 4,9 g (20 m Mol)  $\text{BaCS}_3$  mit 30 ml abs. Äther emulgiert und mit einer Eis-Kochsalzmischung der Kolben auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren ließ man dann langsam eine Lösung von 2,7 g (20 m Mol = 1,6 ml)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in 20 ml abs. Äther zutropfen, so daß die Temperatur nicht über  $-10^\circ\text{C}$  steigt. Es fiel dabei neben dem emulgierten  $\text{BaCS}_3$  noch ein flockiger orangegelber Niederschlag aus. Nachdem man nach beendetem Zutropfen noch eine Stunde gerührt hatte, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem Verdampfen des restlichen Äthers bildete sich aus dem anfangs pulverige Produkt ein plastischer Klumpen. Die quantitative Untersuchung ergab Bariumionen und Chlorid neben einem größeren Anteil Schwefel. Das Produkt verbrannte mit puffender gelber Flamme und es blieb dabei ein nicht brennbarer Rückstand. Beim Kochen in Wasser löste sich  $\text{BaCl}_2$  heraus, während sich das Produkt aufhellte. Zur Untersuchung des Ätherfiltrats wurde dasselbe in einen kleinen Destillierkolben gebracht und im Wasserstrahlvakuum der Äther abgezogen. Als Rückstand blieb

ben jedoch nur einige Tropfen  $S_2Cl_2$ .

Ergebnis: Ein plastisches, oranges Reaktionsprodukt ist offensichtlich noch mit  $BaCl_2$  vermischt, was auf eine Reaktion schließen läßt. Das Chlorid läßt sich aber mit Wasser nicht gänzlich herauswaschen, so daß eine quantitative Analyse des plastischen Produktes zwecklos erscheint.

#### Versuch 9

Zweck: Da  $BaCl_2$  im erhaltenen Reaktionsprodukt die Untersuchung stört, wurde freie Trithiokohlensäure eingesetzt. Hierbei muß im Falle einer Reaktion Chlorwasserstoff entstehen, der dann entweichen kann.

Durchführung: In einen 3-Halskolben, der wieder mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehen war, wurde eine Lösung von 4,4 g  $H_2CS_3$  (40 mmol) in 50 ml abs. Äther gelöst und auf  $-50^\circ C$  mit einem Kühlbad aus Tri und Trockeneis gekühlt. Unter Rühren ließ man dann langsam eine Lösung von 3,2 ml (40 mmol)  $S_2Cl_2$  in 50 ml abs. Äther zutropfen. Bereits nach wenigen Tropfen wurde ein oranger Niederschlag abgeschieden, während gasförmiger Chlorwasserstoff aus dem Trockenrohr entwich. Nach etwa einer Stunde wurde der Äther abgesaugt und der Rückstand mit frischem abs. Äther einigemal gewaschen. Das erhaltene Produkt blieb jedoch nur kurze Zeit pulverförmig. Es schmolz bereits auf dem Filter immer mehr zu einer plastisch klebrigen Masse zusammen.

Beim Versuch, das Produkt im Vakuum aufzubewahren, blieb die pulverige Konsistenz zwar länger erhalten, nach einiger Zeit erhielt man jedoch ebenfalls eine plastische Masse.

Mit dem Vergrößerungsglas wurde in beiden Fällen das Austreten eines Gases beobachtet, wobei in der Masse kleine Schaumbläschen entstanden. Neben starkem  $H_2S$ -Geruch konnte auch noch  $HCl$  festgestellt werden.

Ergebnis: Trithiokohlensäure setzt sich unter  $HCl$ -Abspaltung mit Dischwefeldichlorid zu einer anfangs pulverigen, später plastischen Masse um. Aus diesem Produkt entwichen  $H_2S$  und  $HCl$ , obwohl es vorher gründlich mit

abs. Äther gewaschen worden war.

### Versuch 10

Zweck: Untersuchung des nach Versuch 9 erhaltenen Produktes.

Durchführung: Ein Teil der plastischen Masse, die sich ähnlich wie plastischer Schwefel anfühlt, jedoch orange-rot gefärbt ist, wurde einige Zeit in Wasser gekocht. Es entstand dabei nur eine geringe Aufhellung der Substanz. Im Wasser konnte lediglich etwas Chlorid und Sulfid mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung nachgewiesen werden. Da es sich um ein recht schwefelähnliches Produkt handelt, wurde ein weiterer Teil mit Schwefelkohlenstoff gekocht. Nach etwa einer Stunde war der Hauptteil immer noch ungelöst und in seinem Aussehen äußerlich unverändert. Es wurde abfiltriert und das Lösungsmittel dann abgedampft. Aus dem Filtrat blieb aber nur eine geringe Menge Schwefel und etwas  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zurück. Ferner wurde jeweils eine Probe mit konz. Laugen und konz. Säuren behandelt. Doch konnten auch diese Angriffe auf die Substanz keine wesentliche Veränderung derselben bewirken. Lediglich in Laugen war das Produkt gelblicher geworden. In der Lösung konnte außerdem etwas Sulfid nachgewiesen werden.

Ergebnis: Mit Wasser, Schwefelkohlenstoff, Laugen und Säuren trat beim Behandeln der plastischen Masse keine Veränderung des Reaktionsproduktes ein.

### Versuch 11

Zweck: Quantitative Untersuchung der nach Versuch 9 erhaltenen plastischen Substanz.

Durchführung: a) Schwefelbestimmung: Einwage 72,3 mg, jeweils 1/5 wurde analysiert.

| $\text{BaSO}_4$ gef.: | S gef.: | S gef.in %: | S theor.in %: |
|-----------------------|---------|-------------|---------------|
| 92,5 mg               | 12,7 mg | 87,8        | 93,2          |
| 94,1 "                | 12,9 "  | 89,2        |               |

b) Chloridbestimmung: Einwage 72,3 mg, jeweils 1/5 wurde analysiert.

| 0,1 n $\text{AgNO}_3$ verbr.: | Cl gef.: | Cl gef. in %:  |
|-------------------------------|----------|----------------|
| 0,15 ml                       | 0,55 mg  | 3,8            |
| 0,19 "                        | 0,67 "   | <u>4,6</u>     |
|                               |          | 4,2 Mittelwert |

- c) Bestimmung der durchschnittlichen Kettenlänge nach den erhaltenen Chloridwerten:

Wenn pro Molekül 1 Atom Chlor an einem Kettenende hängt, dann kann man aus dem gefundenen Chlorgehalt der Substanz auf das durchschnittliche Molekulargewicht schließen. Dividiert man das so erhaltene Molekulargewicht durch 172, das ist das Molekulargewicht der Grundeinheit  $\text{CS}_5$  (siehe Gleichung 9), dann errechnet sich daraus die durchschnittliche Kettenlänge der Moleküle.

Chlorgehalt = 4,2 %

$$\text{MG} = \frac{35,5}{4,2} \cdot \frac{100}{100} = 845$$

$$\text{Kettenlänge } x = \frac{845 - 35,5}{172} = 4,7 \text{ (CS}_5\text{-Einheiten)}.$$

Ergebnis: Die in Versuch 9 erhaltene Substanz enthält 4,2% Chlor. Die daraus berechnete Kettenlänge beträgt durchschnittlich 4,7  $\text{CS}_5$ -Einheiten, so daß die Summenformel  $\text{H}(\text{CS}_5)_{4,7}\text{-Cl}$  sein dürfte. Auf diese Zusammensetzung würde auch der gefundene Schwefelgehalt von 88,5% (theoretisch 89%) recht genau stimmen.

## Versuch 12

Zweck: Verwendung von Chloroform anstatt des Äthers als Lösungsmittel.

Durchführung: Wie in Versuch 9 wurden 4,4 g  $\text{H}_2\text{CS}_3$  (40 mmol) in 50 ml über  $\text{P}_{4010}$  destilliertem Chloroform gelöst und in einem 3-Halskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr auf etwa  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde dann langsam eine Lösung von 3,2 ml (40 mmol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  zugetropft, wobei sich wieder ein oranger Niederschlag abschied. Nach beendetem Zutropfen wurde auf Raumtemperatur erwärmt, indem man das Kühlbad wegnahm. Es wurde dann abfiltriert, mit trockenem Chloroform gewaschen und das Produkt schnell in seinen Exsikkator gebracht, wo es einige Zeit (etwa 1 Stunde) pulverförmig erhalten blieb. Dann aber sackte es ebenso wie das in Äther hergestellte Produkt zu einer plastisch klebrigen Masse zusammen, wobei wieder Bläschenbildung durch austretendes Gas

beobachtet wurde.

Ergebnis: Auch in Chloroform als Lösungsmittel erhält man dem Aussehen nach dasselbe Produkt wie in Äther.

### Versuch 13

Zweck: Quantitative Untersuchung des in Versuch 12 erhaltenen Produktes.

Durchführung: Einwäge 54,6 mg, jeweils 1/5 der erhaltenen Lösung wurden analysiert.

a) Schwefelbestimmung:

| BaSO <sub>4</sub> gef.: | S gef.: | S gef. in %:    | S theor. in %: |
|-------------------------|---------|-----------------|----------------|
| 69,1 mg                 | 9,5 mg  | 87              | 93,2           |
| 69,8 "                  | 9,6 "   | <u>87,9</u>     |                |
|                         |         | 87,45 im Mittel |                |

b) Chloridbestimmung:

| 0,1 n AgNO <sub>3</sub> verbr.: | Cl gef.: | Cl gef. in %:  |
|---------------------------------|----------|----------------|
| 0,17 ml                         | 0,6 mg   | 5,5            |
| 0,16 "                          | 0,57 "   | <u>5,2</u>     |
|                                 |          | 5,35 im Mittel |

c) Bestimmung der Kettenlänge:

$$MG = \frac{35,5 \cdot 100}{5,35} = 661$$

$$\text{Kettenlänge } x = \frac{661 - 35,5}{172} = 3,6 \text{ (CS}_5\text{-Einheiten).}$$

Ergebnis: Bei der in Chloroform hergestellten Substanz wurde ein etwas größerer Chloridgehalt gefunden; daraus errechnet sich ein kleinerer Wert für die Kettenlänge x. Zieht man aber in Betracht, daß schon Spuren von CHCl<sub>3</sub>, die am Produkt haften können, die Ergebnisse verfälschen, so kann die Zusammensetzung der Substanz ohne weiteres mit der in Äther erhaltenen verglichen werden.

### Versuch 14

Zweck: Verlängerung der Reaktionsdauer, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Als Reaktionsmedium wurde Chloroform verwendet.

Durchführung: 11 g (0,1 Mol) Trithiokohlensäure wurden in 100 ml trockenem Chloroform gelöst und in einem 3-Halskolben auf -50°C abgekühlt. Unter Rühren wurde dann langsam eine Lösung von 8 ml (0,1 Mol) S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 100 ml CHCl<sub>3</sub> zugetropft. Dabei setzte eine starke

HCl-Entwicklung ein. Das Zutropfen wurde auf etwa 3 Stunden ausgedehnt. Sodann entfernte man das Kühlbad und ließ auf Raumtemperatur erwärmen, wo weitere 3 Stunden gerührt wurde. Zuletzt wurde im Wasserbad auf  $-50^{\circ}\text{C}$  erwärmt, so daß nach einer weiteren Stunde kein HCl mehr entwich. Mit einer Porzellannutsche wurde der Niederschlag schnell abgesaugt und einigemal mit trockenem Chloroform gewaschen und im Exsikkator unter Wasserstrahlvakuum getrocknet. Diesmal blieb die pulverige Konsistenz des Produktes erhalten. Auch nach einer Woche konnte noch keine äußere Veränderung festgestellt werden.

Ergebnis: Läßt man die Substanz so lange reagieren, bis keine HCl-Abspaltung mehr feststellbar ist, dann erhält man ein oranges beständiges Pulver.

#### Versuch 15

Zweck: Quantitative Untersuchung des nach Versuch 14 erhaltenen orangenen Pulvers.

Durchführung: Zur Entfernung des restlichen Chloroforms wurde die Substanz noch einige Stunden unter Ölpumpenvakuum getrocknet.

##### a) Schwefelbestimmung:

| Einwage: | BaSO <sub>4</sub> : | S gef.: | S gef.in %:      | S theor.: |
|----------|---------------------|---------|------------------|-----------|
| 47,4 mg  | 321,1 mg            | 44,2 mg | 93,2             | 93,2 %    |
| 38,8 "   | 250,6 "             | 34,4 "  | 89               |           |
| 39,4 "   | 277,4 "             | 38,1 "  | <u>96,5</u>      |           |
|          |                     |         | 92,9 % im Mittel |           |

##### b) Chloridbestimmung:

gefunden wurden unter 0,5 %.

##### c) Bestimmung der Kettenlänge:

Auf Grund des geringen Chloridwertes und der ziemlich genauen Schwefelwerte muß mit einer hochpolymeren bzw. ringförmigen Substanz gerechnet werden. Bei einem Chloridgehalt von 0,5% errechnet sich für ein kettenförmiges Produkt ein Molekulargewicht von

$$\frac{35,5 \cdot 100}{0,5} = 7100 \text{ und daraus ergibt sich } x = 41.$$

Ergebnis: Die Schwefelwerte stimmen ziemlich genau mit den theoretischen Werten für ein Polymeres  $(CS_5)_x$  überein. Da der Chlorgehalt unter 0,5% liegt, läßt sich ein Durchschnittswert für  $x$  von mindestens 40 errechnen, vorausgesetzt, daß es sich um kettenförmige Polymere handelt. In Anwesenheit ringförmiger Polymerer kann aber die Kettenlänge  $x$  wesentlich verschieden sein.

#### Versuch 16

Zweck: Untersuchung der Eigenschaften des Polymeren  $(CS_5)_x$ .

Durchführung:

- a) Löslichkeit: Für das orange Pulver mit der Bruttozusammensetzung  $CS_5$  wurden verschiedene Lösungsmittel versucht. Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Äthanol, Wasser, konz. Säuren und Laugen waren jedesmal ohne Lösungswirkung.
- b) Schmelzpunkt: Bei  $165^\circ C$  tritt Sintern und allmähliche Zersetzung der Substanz ein. Bei  $195^\circ C$  wird sie dann vollkommen flüssig. Schwefel schmilzt zum Vergleich bei  $119^\circ C$ .
- c) Beim Erhitzen im Reagenzglas sublimiert Schwefel ab und setzt sich an der kälteren Glaswand ab.
- d) Beim Kochen in Wasser wird die Substanz allmählich heller und schließlich bleibt plastischer Schwefel zurück. In der wässerigen Lösung konnte kein Sulfid nachgewiesen werden.
- e) Geruch: nach längerem Aufbewahren der Substanz ist leichter Geruch nach Schwefelkohlenstoff wahrnehmbar.
- f) Beim Aufbewahren im Exsikkator konnte langsame, aber stetige Abgabe von  $CS_2$  festgestellt werden.

Ergebnis: Die Substanz erweist sich bei Raumtemperatur als ziemlich stabil und gegen Lösungsmittel inert. Erst beim Erhitzen scheint sie zu zerfallen.

#### Versuch 17

Zweck: Quantitative Zersetzung des  $(CS_5)_x$ .

Durchführung: In ein kleines Rundkölbchen wurden 8,2 g oranges Pulver gebracht. Über zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen wurde das Kölbchen dann an eine Ölpumpe ange-

geschlossen und auf ca. 2 mm Hg-Druck evakuiert. Der Kolbeninhalt wurde durch ein 180° warmes Ölbad erhitzt, so daß Zersetzung des  $(CS_5)_x$  eintreten konnte. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden dabei in den gekühlten Fallen quantitativ aufgefangen. Nach etwa 2 Stunden war im Kolben nur mehr dunkelbraun gefärbter plastischer Schwefel. Die Analyse ergab bei einer Einwage von 71,8 mg eine Fällung von 531,2 mg  $BaSO_4$ , das sind 72,9 mg Schwefel (=101,4%). In den beiden Kühlfallen waren insgesamt 3,05 g Schwefelkohlenstoff festzustellen, das sind 84% der nach der Formel  $(CS_5)_x$  zu erwartenden Menge von theoretisch 3,62 g. Qualitativ wurde der Schwefelkohlenstoff sowohl durch seinen Siedepunkt von 43°, als auch durch die Fällung mit  $Ba(SH)_2$  zu  $BaCS_3$  nachgewiesen. Ferner ergab die Prüfung auf Chlorid nur leichte Trübung mit  $AgNO_3$ -Lösung. Schließlich wurde das Zersetzungskölbchen noch zurückgewogen. Es enthielt 4,69 g Schwefel anstatt theoretisch 4,58 g.

Ergebnis: Auch nach den Zersetzungsprodukten Schwefel und Schwefelkohlenstoff kann es sich bei der orangen Substanz nur um ein Polymeres  $(-S-S-CS-S-S-)_x$  handeln.

#### Versuch 18

Zweck: Abbau des polymeren  $(CS_5)_x$  mit überschüssiger Sulfitlösung.

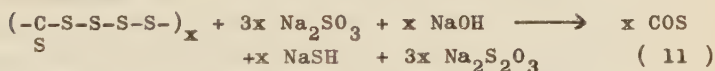
Durchführung: Nach der Vorschrift von M.SCHMIDT und G.TALSKY<sup>7)</sup> werden zwischen 30 und 60 mg der Substanz in einen Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 30 ml einer 4%-igen wäßrigen Natriumsulfitlösung zwei Stunden lang bei bedecktem Gefäß gekocht. Zur besseren Benetzung gibt man einige Körnchen "Pril" hinzu. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml 35 %-iger Formalinlösung das überschüssige Sulfit gebunden. Man gibt dann 1 ml Eisessig und etwas Stärkelösung hinzu und titriert das gebildete Thiosulfat rasch mit 0,1 n Jodlösung. Nimmt man an, daß 3 Schwefelatome der  $CS_5$ -Einheit abgebaut werden, so muß der gefundene Schwefel 55,8 % der eingesetzten Substanz ausmachen.

| Einwage: Verbr.Jodlsg.: S gef.: S gef.in %: |          |         |      |
|---------------------------------------------|----------|---------|------|
| 58,6 mg                                     | 11,45 ml | 36,6 mg | 62,2 |
| 61,5 "                                      | 13,1 "   | 42,0 "  | 68,3 |
| 59,2 "                                      | 11,0 "   | 35,2 "  | 59,5 |

Ergebnis: In den obigen drei Analysen wurden sehr unterschiedliche Titrationswerte gefunden. Außerdem entsprachen die ermittelten Schwefelwerte nicht dem zu erwartenden Prozentgehalt von 55,8, sondern sie lagen in allen Fällen einige Prozent höher. Es war somit zu vermuten, daß teilweise auch Schwefelkohlenstoff mit abgebaut wurde.

### Versuch 19

Zweck: Sulfitabbau von  $(CS_5)_x$ . Durch stärkere alkalische Lösungen und Aufsetzen eines Rückflußkühlers sollte verhindert werden, daß Schwefelkohlenstoff entweicht und dadurch dem Abbau entgeht. Mit stärkerer alkalischer Sulfitlösung wäre somit folgender Abbau zu erwarten:

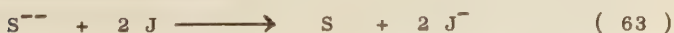


Durchführung: 30 bis 60 mg der zu untersuchenden Probe wurden zusammen mit 30 ml 4 %-iger Natriumsulfitlösung und 5 Plättchen Natriumhydroxyd in einem Kolben mit Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht bis sämtliche Substanz in Lösung gegangen war. Darnach wurden 10 ml 35 %-iger Formalinlösung zum Binden von überschüssigem Sulfit zugegeben. Nach Versetzen mit 2 ml Eisessig und etwas Stärkelösung wurde rasch mit 0,1 n Jodlösung titriert.

Da für die Titration von 1 Mol Thiosulfat nach

$$2 S_2O_3^{--} + 2 J \longrightarrow S_4O_6^{--} + 2 J^- \quad (62)$$

ein Äquivalent Jod, für die Titration von 1 Mol Sulfid aber nach



zwei Äquivalente Jod verbraucht werden, müssen für die nach Gleichung 11 entstandenen Produkte insgesamt 5 Äquivalente Jod benötigt werden. Man muß daher die erhaltenen Jodmengen mit 4/5 multiplizieren

und kann dann pro ml Jodlösung 3,2 mg Schwefel rechnen.

| Einwage: | Verbr. Jodlösung: | S gef.: | S gef. in %: | S theo.: |
|----------|-------------------|---------|--------------|----------|
| 45,0 mg  | 13,0 bzw. 10,4 ml | 33,3 mg | 74           | 74,4 %   |
| 60,6 "   | 17,31 "           | 13,85 " | 44,4 "       | 73,2     |
| 41,5 "   | 12,03 "           | 9,63 "  | 30,8 "       | 74,3     |

Ergebnis: Unter der Bedingung, daß die C=S-Bindungen bis zum COS abgebaut werden, erhält man mit dem Sulfitabbau sehr konstante und mit der Theorie übereinstimmende Werte.

## Versuch 20

Zweck: Untersuchung, ob neben Thiosulfat auch wirklich Sulfid beim Sulfitabbau entsteht.

Durchführung: Der Abbau wurde wie in Versuch 19 durchgeführt.

Nachdem sämtliche Substanz in Lösung gegangen war, wurde mit 1 g  $\text{CdCO}_3$  geschüttelt und nach etwa 10 Minuten filtriert und mit Wasser einigemal gewaschen. Die Gesamtlösung wurde dann wie in Versuch 19 mit 0,1 n Jodlösung titriert, während das gut nachgewaschene Filter in 10 ml 0,1 n Jodlösung, die man mit 1 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzte, gegeben wurde. Nach 1 Stunde wurde überschüssiges Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Auf diese Weise konnte man aus dem Sulfitabbau entstandenes Thiosulfat und Sulfid getrennt bestimmen.

| Einwage: | Jod f. Thiosulfat: | S gef.: | S theor.: |
|----------|--------------------|---------|-----------|
| 47,4 mg  | 8,13 ml            | 26,0 mg | 26,2 mg   |

| Jod f. Sulfid: | S gef.: | S theor.: | S insgesamt:     |
|----------------|---------|-----------|------------------|
| 5,36           | 8,58 mg | 8,83 mg   | 34,58 mg = 72,9% |

Ergebnis:  $(\text{CS}_5)_x$  wird mit alkalischer Sulfitlösung beim Rückflußkochen quantitativ zu 1 Mol COS, 3 Mol Thiosulfat und 1 Mol Sulfid abgebaut. Diese Reaktionsprodukte können dann zur Schwefelbestimmung herangezogen werden. Damit erhält man Nachweis über den chemischen Aufbau der Substanz  $(\text{CS}_5)_x$ .

## Versuch 21

Zweck: Wiederholung von Versuch 14, jedoch mit Äther als Lösungsmittel.

Durchführung: Es wurden dieselben Ausgangsmengen wie in Versuch 14 verwendet. Anstatt des Chloroforms wurde jedoch absoluter Äther als Lösungsmittel eingesetzt. Auch hierbei wurde nach insgesamt fünf Stunden Reaktionsdauer ein stabiles oranges Pulver gewonnen. Ausbeute: 90 % der Theorie.

Ergebnis: In Äther läßt sich ebenfalls ein stabiles Polymeres  $(CS_5)_x$  gewinnen.

## Versuch 22

Zweck: Wiederholung von Versuch 14, jedoch mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel.

Durchführung: Eine Lösung von 3,3 g  $H_2CS_3$  in 50 ml trockenem Schwefelkohlenstoff wurde auf  $-10^{\circ}C$  gekühlt und unter ständigem Rühren langsam eine Lösung von 2,35 ml  $S_2Cl_2$  in ebenfalls 50 ml trockenem Schwefelkohlenstoff zuge tropft. Man erhält eine kautschukartige Substanz, die nach beendeter Reaktion abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde, wobei unter Aufblähen der plastischen Masse restliches Lösungsmittel abdampfte.

Die Untersuchung der nunmehr trockenen Substanz wurde wie folgt durchgeführt:

- a) Chloridbestimmung: kein Chlor.
- b) Schwefelbestimmung: Einwage 23,4 mg,

Schwefel gefunden 21,75 mg=92,8%.

Ergebnis: Auch in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel erhält man ein Polymeres  $(CS_5)_x$ , das jedoch nicht pulverig anfällt, sondern durch das Lösungsmittel zu einer plastischen kautschukähnlichen Masse aufquillt. Sonst verhält es sich jedoch wie das in Versuch 14 gewonnene Pulver.

## Versuch 23

Zweck: Herstellung einer Ringverbindung  $C_2S_{10}$  nach dem Verdünnungsprinzip.

Durchführung: 2,7 g (25 mMol)  $H_2CS_3$  wurden in 250 ml Chloroform gelöst und eine Lösung von 2 ml (25 mMol)  $S_2Cl_2$  in ebenfalls 250 ml Chloroform unter Rühren sehr langsam zuge tropft. Es war damit 1 mMol in jeweils 10 ml Lösungsmittel enthalten. Die Zutropfgeschwindigkeit

wurde so geregelt, daß erst nach 8 Stunden sämtliches  $S_2Cl_2$ -Lösung zugegeben war.

Man erhält wieder ein oranges Pulver, das abgesaugt und getrocknet wurde. Die Untersuchung ergab dieselbe Unlöslichkeit in den in Versuch 16 erwähnten Lösungsmitteln und kann demnach ebenfalls als Polymeres  $(CS_5)_x$  angesprochen werden.

Die quantitative Analyse ergab:

- a) Schwefelbestimmung: 91,8 % (theoretisch 93,2%)
- b) Chloridbestimmung: unter 0,5 %
- c) Sulfitabbau: 72,7 % (theoretisch 74,4%).

Ferner wurde das Filtrat auf ein evtl. gelöstes ringförmiges  $C_2S_{10}$  hin untersucht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Als Rückstand blieben jedoch nur Spuren von Schwefel und Spuren eines Chlorsulfans.

Ergebnis: Trotz einer Verdünnung von 1 mMol pro 10 ml Lösungsmittel konnte kein ringförmiges niedermolekulares  $(CS_5)_x$  gewonnen werden.

#### Versuch 24

Zweck: Herstellung einer Ringverbindung  $C_2S_{10}$ . Versuch 23 wurde in der Weise abgeändert, daß das Chlorsulfan vorgegeben und die Trithiokohlensäure zugetropft wurde. Außerdem wurde die Lösung nochmals verdünnt.

Durchführung: 2 ml (25 mMol)  $S_2Cl_2$  wurden in 500 ml trockenem Chloroform gelöst, in einen 3-Halskolben gegeben und unter Rühren eine Lösung von 2,7 g (25 mMol)  $H_2CS_3$  in 500 ml Chloroform im Verlauf von 10 Stunden bei einer Temperatur von etwa  $0^\circ C$  langsam zugetropft.

Auch hierbei wurde ein polymeres Pulver erhalten. Die Aufarbeitung des Filtrats nach der in Versuch 23 angegebenen Methode ergab ebenfalls keinen löslichen Anteil eines niedermolekularen Produktes.

Ergebnis: Trotz einer Verdünnung von 1 mMol in 20 ml Lösungsmittel (=0,5 Gewichtsprozent) konnte nach dem Verdünnungsprinzip kein  $C_2S_{10}$  gewonnen werden.

#### Versuch 25

Zweck: IR-Untersuchung des  $(CS_5)_x$ .

Durchführung: Eine kleine Probe der Substanz wurde mit KBr ver-

preßt und mit einem Spektralfotometer (Perkin-Elmer 21) untersucht. Mit einem NaCl-Prisma wurden die Aufnahmen im Bereich von 2 bis 15 durchgeführt. Dabei wurden folgende Banden ermittelt: 170, 285 - 290, 360, 810, 1065 und 1180  $\text{cm}^{-1}$ .

Eine Wiederholung der Messung mit einer aus einem Parallelversuch hergestellten Probe ergab analoge Werte.

Ergebnis: Bei der IR-Bestrahlung der Substanz werden charakteristische Banden erhalten, die zur strukturellen Aufklärung verwendet werden können.

#### d) Quantitative Umsetzungen mit $\text{SCl}_2$

##### Versuch 26

Zweck: Darstellung von  $\text{SCl}_2$  aus dem käuflichen  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  mit Chlor.

Durchführung: Man gibt zu 50 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  eine Spatelspitze Eisenpulver und leitet in diese Mischung unter Ausschluß von Feuchtigkeit trockenes Chlor ein. Die Temperatur des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wird evtl. durch Kühlen auf  $20^\circ\text{C}$  gehalten. Nachdem die Lösung mit Chlor gesättigt ist, überläßt man sie eine Stunde sich selbst und destilliert dann nach Zugabe von einigen Tropfen  $\text{PCl}_3$ . Die zwischen  $55^\circ$  und  $62^\circ$  aufgefangene Fraktion wird nochmals mit drei Tropfen  $\text{PCl}_3$  versetzt und rektifiziert. Ausbeute an dunkelrotem  $\text{SCl}_2$  ca. 80 % des eingesetzten  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Siedepunkt  $60,5^\circ\text{C}$ .

Ergebnis: Aus käuflichem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  kann man in guter Ausbeute mit trockenem Chlor reines  $\text{SCl}_2$  darstellen. Mit  $\text{PCl}_3$  läßt es sich stabilisieren.

##### Versuch 27

Zweck: Umsetzung der Trithiokohlensäure mit frisch hergestelltem Schwefeldichlorid in Chloroform.

Durchführung: 5,5 g (50mMol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr in 100 ml getrocknetem Chloroform gelöst und auf  $-50^\circ$  abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden dann 3,1 ml (50 mMol)  $\text{SCl}_2$ , ebenfalls in 100 ml Chloroform gelöst, zutropft. Nach dem Zutropfen ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch etwa 3 Stunden weiter.

Zum Schluß wurde kurz auf  $40^{\circ}$  erwärmt und dann der orange Niederschlag abgenutscht. Zum Trocknen wurde die Substanz dann in einen Exsikkator gebracht. Das Chloroformfiltrat wurde auf gelöste Anteile noch weiter untersucht, indem das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt wurde. Als Rückstand blieb eine kleine Menge (ca. 0,1g) Schwefel.

Ergebnis: Auch mit  $\text{SCl}_2$  erhält man ein etwas helleres oranges Pulver wie bei der Umsetzung mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

## Versuch 28

Zweck: Quantitative Untersuchung des nach Versuch 27 erhaltenen Produktes.

### Durchführung:

a) Schwefelbestimmung:

| Einwage: | $\text{BaSO}_4$ gef.: | S gef.: | S gef. in %: | S theor.: |
|----------|-----------------------|---------|--------------|-----------|
| 66,7 mg  | 436,8 mg              | 60,0 mg | 90           | 91,4%     |
| 52,8 "   | 347,1 "               | 47,7 "  | 90,3         |           |

b) Chloridbestimmung:

| Einwage: | $\text{AgNO}_3$ verbr.: | Cl gef.:        |
|----------|-------------------------|-----------------|
| 42,4 mg  | 0,11 ml                 | 0,39 mg = 0,9 % |

c) Bestimmung der Kettenlänge:

$$\text{Molekulargewicht MG} = \frac{35,5}{0,9} \cdot \frac{100}{100} = 3940$$

$$\text{Kettenlänge } x = \frac{3940 - 35,5}{140} = 28 (\text{CS}_4\text{-Einheiten})$$

Ergebnis: Bei der in Chloroform aus  $\text{H}_2\text{CS}_3$  und  $\text{SCl}_2$  hergestellten Substanz handelt es sich wieder um ein Polymeres  $(\text{CS}_4)_x$ . Aus dem Chlorgehalt ließ sich ein Mittelwert für x von etwa 28 ermittelt, vorausgesetzt, daß es sich um kettenförmige Polymere handelt.

## Versuch 29

Zweck: Untersuchung der Eigenschaften des  $(\text{CS}_4)_x$ .

### Durchführung:

a) Löslichkeit: Wie beim  $(\text{CS}_5)_x$  war auch diese Substanz in den üblichen Lösungsmitteln nicht aufzulösen.

b) Schmelzpunkt: Bei  $155^{\circ}$  tritt unter Zersetzung allmähliches Schmelzen ein. Bei  $170^{\circ}$  wird die Substanz erst vollkommen flüssig.

c) Farbe:  $(CS_4)_x$  ist ein orange gefärbtes Pulver, das jedoch verglichen mit  $(CS_5)_x$  heller wirkt.

Ergebnis:  $(CS_4)_x$  unterscheidet sich vom  $(CS_5)_x$  außer dem geringeren Schwefelgehalt noch durch seine hellere Farbe und seinen etwas niedrigen Schmelzpunkt.

### Versuch 30

Zweck: Quantitative Zersetzung des  $(CS_4)_x$ .

Durchführung: 5,67 g Substanz wurden in ein kleines Rundkölbchen gebracht und wie in Versuch 17 die Substanz zwei Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt. Die entstehenden Gase wurden mit in flüssiger Luft gekühlten Fallen aufgefangen. Zu erwarten waren: 2,59 g Schwefel und 3,08 g  $CS_2$ . Gefunden wurden: 2,72 g Schwefel und 2,89 g  $CS_2$ . Schwefelkohlenstoff wurde durch Siedepunkt und Fällung mit  $Ba(SH)_2$  nachgewiesen. Vom Rückstand wurde eine Schwefelanalyse nach Wurzschmitt durchgeführt. Bei einer Einwage von 27,4 mg wurden 196,5 mg  $BaSO_4$  gefällt, d.s. 27,0 mg Schwefel, d.h. 98,7 % der Einwage.

Ergebnis: Auch auf Grund der Zersetzungsprodukte besitzt das in Versuch 27 erhaltene Produkt die nach der Reaktionsgleichung zu erwartende Summenformel  $(CS_4)_x$ .

### Versuch 31

Zweck: Sulfitabbau des  $(CS_4)_x$ .

Durchführung: Zwischen 30 und 60 mg der zu untersuchenden Probe wurden wie in Versuch 20 mit Sulfit gekocht und gebildetes Thiosulfat und Sulfid getrennt bestimmt. Nach der Gleichung müssen zwei Schwefelatome der  $CS_4$ -Einheiten zu Thiosulfat und ein Schwefelatom zu Sulfid abgebaut werden, so daß 68,5 % der eingesetzten Substanz als abgebauter Schwefel gefunden werden sollten. Die Bestimmung wurde wie in Versuch 20 durchgeführt:

|          |                    |         |           |           |
|----------|--------------------|---------|-----------|-----------|
| Einwage: | Jod f. Thiosulfat: | S gef.: | S theor.: | S insge.: |
| 53,0 mg  | 7,47 ml            | 23,9 mg | 24,5 mg   |           |

Jod f. Sulfid:

|         |         |          |           |
|---------|---------|----------|-----------|
| 7,37 ml | 11,8 mg | 12,25 mg | 35,7 mg = |
|         |         |          | = 66,6 %  |

Ergebnis:  $(CS_4)_x$  wird mit alkalischer Sulfitlösung quantitativ zu 1 Mol COS, 2 Mol Thiosulfat und 1 Mol Sulfid

pro  $\text{CS}_4$ -Einheit abgebaut. Mit 0,1 n Jodlösung wurde Thiosulfat und Sulfid getrennt bestimmt. Der aus den verbrauchten Jodlösungen sich errechnende Schwefelgehalt beträgt 66,6 % gegenüber 68,5 % der Theorie.

### Versuch 32

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  und  $\text{SCl}_2$  in absolutem Äther.

Durchführung: Anstatt des in Versuch 27 verwendeten Chloroforms wurde diesmal Äther als Lösungsmittel für die Ausgangssubstanzen eingesetzt. Ansonsten waren dieselben Versuchsbedingungen gegeben. Es wurde wieder ein orangegelbes Pulver erhalten. Von den theoretisch zu erwartenden 7 g wurden 6,1 g Substanz erhalten, d.s. 87 %.

Das Ätherfiltrat wurde auf niedermolekulare Produkte ohne Erfolg untersucht.

Ergebnis: In Äther erhält man ebenfalls polymeres  $(\text{CS}_4)_x$ .

### Versuch 33

Zweck: Darstellung einer Ringverbindung  $\text{C}_2\text{S}_8$  nach dem Verdünnungsprinzip.

Durchführung: Von  $\text{SCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{CS}_3$  wurden jeweils 0,5 %-ige Lösungen in Chloroform hergestellt, indem 1,55 ml (25 mmol)  $\text{SCl}_2$  und 2,7 g (25 mmol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  in je 500 ml Chloroform gelöst wurden. In einen Dreihalskolben mit Magnetrührer und Trockenrohr wurden dann aus zwei Tropftrichtern die beiden Lösungen bei  $0^\circ$  zusammengetropft, so daß immer etwa gleiche Mengen der beiden Lösungen im Reaktionskolben waren. Nach 8 Stunden war die Reaktion beendet. Es wurde vom gebildeten Niederschlag abgesaugt und das Filtrat der Vakuumdestillation unterworfen. Nachdem alles Chloroform abgedampft war, blieben nur Spuren von Schwefel und Chlorsulfan zurück. Ein Rückstand, der auf  $\text{C}_2\text{S}_8$  schließen lassen würde, wurde nicht gefunden.

Ergebnis: Auch bei gleichzeitigem Zusammentropfen verdünnter Lösungen von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  und  $\text{SCl}_2$  war die Darstellung einer Ringverbindung  $\text{C}_2\text{S}_8$  (Achtring) nicht möglich.

## 2. Reaktionen von Trithiokohlensäure mit Schwefeloxychloriden

### a) Umsetzung mit Thionylchlorid

#### Versuch 34

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  mit  $\text{SOCl}_2$ .

Durchführung: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Trockenrohr wurden 2,2 g  $\text{H}_2\text{CS}_3$  (20 mmol) in 50 ml trockenem Chloroform gelöst und auf etwa  $0^\circ$  abgekühlt. Unter Rühren ließ man dann eine Lösung von 1,7 ml  $\text{SOCl}_2$  (20 mmol) in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  zutropfen. Bald nach Beginn des Zutropfens bildete sich ein oranger, voluminöser Niederschlag. Ferner konnte starke  $\text{HCl}$ -Entwicklung beobachtet werden. Nach etwa 3 Stunden wurde das Rühren beendet. Dabei setzte sich der Niederschlag ab, während das überstehende Chloroform diesmal nicht klar wurde, sondern eine milchige Trübung zeigte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit trockenem Chloroform gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das trübe Filtrat wurde zur weiteren Aufarbeitung verschlossen aufbewahrt.

Ergebnis: Mit Thionylchlorid bildet die Trithiokohlensäure ebenfalls ein oranges, beständiges Pulver.

#### Versuch 35

Zweck: Aufarbeitung des Filtrats aus Versuch 34.

Durchführung: Nachdem das Filtrat über Nacht verschlossen aufbewahrt worden war, wurden an der Oberfläche der nunmehr klaren Lösung kleine farblose Tröpfchen bemerkt, die mit einer sehr feinen Pipette abgetrennt wurden und sich als Wasser bestimmen ließen. Das nunmehr klare Filtrat wurde zur weiteren Aufarbeitung der Destillation unterworfen. Nachdem das Lösungsmittel Chloroform abgetrennt war, blieben etwa 0,5 ml Thionylchlorid als Rückstand im Kolben.

Ergebnis: Aus dem Filtrat konnten nicht umgesetztes  $\text{SOCl}_2$  und etwas Wasser eliminiert werden. Eine Ringverbindung  $\text{C}_2\text{S}_8\text{O}_2$  wurde nicht gefunden.

### Versuch 36

Zweck: Quantitative Untersuchung des Niederschlags aus Versuch 34.

Durchführung: Das orangefarbene Pulver wurde einige Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet und dann analysiert. Eine Zusammensetzung  $(\text{CS}_4\text{O})_x$  nach der Reaktionsgleichung (17) entspricht dabei einem Schwefelgehalt von 82 %.

a) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S gef. in %:

32,7 mg      229,2 mg      31,5 mg      96,4

61,8 "      434,5 "      59,7 "      96,6

b) Chloridbestimmung:

Einwage: 0,1 n  $\text{AgNO}_3$ : Cl gef.: Cl gef. in %:

41,8 mg      0,1 ml      0,35 mg      0,8

Ergebnis: Es wurde neben einem geringen Gehalt an Chlor in der Substanz rund 96,5 % Schwefel gefunden. Die nach Gleichung (17) gebildete Substanz sollte aber bei einer Summenformel  $(\text{CS}_4\text{O})_x$  nur einen Schwefelgehalt von 82,1% haben.

### Versuch 37

Zweck: Reinigung der nach Versuch 34 erhaltenen Substanz mit Schwefelkohlenstoff.

Durchführung: In einen Soxhlet-Extraktor wurde trockener Schwefelkohlenstoff gefüllt und die Substanz in eine Extraktionshülse gegeben. In der Siedehitze des  $\text{CS}_2$  wurde dann die Substanz 1/2 Tag extrahiert, um evtl. ungebundenen Schwefel zu entfernen. Bereits nach kurzer Zeit war das Lösungsmittel auch gelb gefärbt, darnach nahm die Färbung aber an Intensität nicht mehr zu. Anschließend wurde die schwefelkohlenstoff-feuchte Substanz im Vakuum getrocknet und der quantitativen Schwefelbestimmung unterworfen.

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S gef. in %:

62,8 mg      425,9 mg      58,5 mg      93,1

49,2 "      331,6 "      45,6 "      92,7

92,9 % Mittelwert.

Aus dem Schwefelkohlenstoff-Extrakt konnte nach Abdampfen des Lösungsmittels Schwefel festgestellt werden.

Ergebnis: Das aus der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  und  $\text{SOCl}_2$  gewonnene orange Produkt ist mit elementarem Schwefel verunreinigt. Nach Extraktion mit  $\text{CS}_2$  wird ein Produkt gewonnen, das 92,9 % Schwefel enthält.

#### b) Umsetzung mit Sulfurylchlorid

#### Versuch 38

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Durchführung: In 60 ml abs. Äther wurden 3,3 g (30 mMol)

$\text{H}_2\text{CS}_3$  gelöst und in einem Dreihalskolben auf  $0^\circ$  gekühlt. Eine Lösung von 2,4 ml (30 mMol)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in ebenfalls 60 ml abs. Äther wurde dann unter Rühren langsam zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wurde noch zwei Stunden weitergerührt und zum Schluß kurz auf  $40^\circ$  erwärmt.

Unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung hatte sich wieder ein oranger Niederschlag gebildet, der abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wurde.

Das Ätherfiltrat wurde über Nacht verschlossen stehen gelassen. Es konnten dann wieder wie bei der Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  am anderen Tag Wassertröpfchen vom Boden des Gefäßes mit einer feinen Pipette abgetrennt werden. Der Äther wurde sodann abgesaugt. Als Rückstand blieb etwa 1 ml Sulfurylchlorid.

Ergebnis: Sulfurylchlorid setzt sich mit Trithiokohlensäure unter Bildung eines orangen Niederschlags und Spuren von Wasser um.

#### Versuch 39

Zweck: Untersuchung des orangenen Niederschlags aus Versuch 38.

Durchführung: Wenn die Reaktion im Sinne der Gleichung (20) verlaufen war, dann müßte der Niederschlag die Zusammensetzung  $(\text{CS}_4\text{O}_2)_x$  besitzen. Dieser Substanz entspricht ein Schwefelgehalt von 74,5 %. Die Schwefelbestimmung des Niederschlags ergab jedoch folgende Werte:

| Einwage: $\text{BaSO}_4$ gef.: |          | Schwefel gef.: | S gef. in %: |
|--------------------------------|----------|----------------|--------------|
| 46,8 mg                        | 273,3 mg | 37,6 mg        | 80,3         |
| 49,9 "                         | 294,7 "  | 40,5 "         | <u>81,1</u>  |

Mittel: 80,7 %.

Im Vergleich zu den Substanzen  $(\text{CS}_4)_x$  und  $(\text{CS}_5)_x$  war dieser Niederschlag etwas heller gefärbt.

Chloridbestimmung: negativ.

Ergebnis: Der in Versuch 38 gebildete orange Niederschlag besitzt einen Schwefelgehalt von rund 81 %.

#### Versuch 40

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im Molverhältnis 2 : 1. Da im Filtrat nicht umgesetztes Sulfurylchlorid vorgefunden wurde, sollte in diesem Versuch  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im Unterschuß eingesetzt werden.

Durchführung: 5,5 g (50mMol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  wurden in 50 ml Chloroform und 2 ml (25 mMol)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in 25 ml Chloroform gelöst. Die beiden Lösungen wurden wie in Versuch 38 in die Reaktion eingesetzt. Dabei wurden wieder ein oranger Niederschlag und ein Chloroformfiltrat, das Wassertropfen absonderte, erhalten.

Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieben diesmal nur Spuren von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  neben elementarem Schwefel zurück.

Ergebnis: Setzt man nur die Hälfte der nach Gleichung (20) stöchiometrisch geforderten Menge  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ein, so bleiben im Filtrat nur Spuren nicht umgesetzt zurück.

#### Versuch 41

Zweck: Quantitative Untersuchung des Niederschlags aus Versuch 40.

Durchführung: Das hellorange Produkt wurde der quant. Schwefelbestimmung unterworfen:

| Einwage: $\text{BaSO}_4$ gef.: |          | Schwefel gef.: | Schwefel gef.in%: |
|--------------------------------|----------|----------------|-------------------|
| 42,4 mg                        | 247,2 mg | 34,0 mg        | 80,2              |
| 40,9 "                         | 237,1 "  | 32,6 "         | <u>79,7</u>       |

Mittel: 80 %

Chloridbestimmung: negativ.

Ergebnis: Der Schwefelgehalt des in Chloroform erhaltenen Produkts ist damit mit 80 % um 1 % geringer als der

von der in Äther gewonnenen Substanz. Es kann aber auch das veränderte Molverhältnis der eingesetzten Lösungen an dieser Erniedrigung verantwortlich sein.

#### Versuch 42

Zweck: IR-Untersuchung der orangen Substanz aus Versuch 40.

Durchführung: Wie in Versuch 25 wurde ein Perkin-Elmer-Gerät verwendet. Dabei wurden folgende Banden ermittelt: 175, 283, 370, 840, 1015, 1052, 1065 und 1175  $\text{cm}^{-1}$ .

Ergebnis: Das Bandenschema läßt sich bis auf kleine Intensitätsabweichungen gut mit dem in Versuch 25 erhaltenen in Deckung bringen. Lediglich die Banden im Bereich von 1050 bis 1175  $\text{cm}^{-1}$  waren zahlreicher.

#### Versuch 43

Zweck: Umsetzung wie in Versuch 40, nur daß Sulfurylchlorid vorgegeben und die  $\text{H}_2\text{CS}_3$ -Lösung zugetropft wurde.

Durchführung: Eine Lösung von 2 ml  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (25 mmol) in 25 ml Chloroform wurde in einem Kolben vorgegeben und dazu unter Rühren eine Lösung von 5,5 g (50 mmol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  in 50 ml Chloroform zugetropft. Es entstand wieder ein oranger Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde.

Ergebnis: Auch beim Zutropfen von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zu  $\text{H}_2\text{CS}_3$  entsteht ein oranger Niederschlag.

#### Versuch 44

Zweck: Untersuchung der Substanz aus Versuch 43.

Durchführung: Quantitative Schwefelbestimmung des orangen, getrockneten Pulvers:

| Einwage: $\text{BaSO}_4$ gef.: |          | Schwefel gef.: |  | Schwefel gef. in %: |
|--------------------------------|----------|----------------|--|---------------------|
| 38,7 mg                        | 222,7 mg | 30,6 mg        |  | 79                  |
| 32,1 "                         | 184,3 "  | 25,3 "         |  | <u>79,1</u>         |

Mittel: 79 %

Ergebnis: Der Schwefelgehalt der in den Versuchen 40 und 43 erhaltenen Substanzen ist nur etwa 1 % verschieden. Man kann sagen, daß beim umgekehrten Zusammengeben von Trithiokohlensäure und Sulfurylchlorid dieselben Substanzen gewonnen werden.

### 3. Reaktionen von Trithiokohlensäure mit Chlorsulfonsäure und mit Schwefeltrioxyd

#### a) Umsetzung mit Chlorsulfonsäure

##### Versuch 45

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  mit  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , um ein monomeres Produkt der Zusammensetzung  $\text{S}=\text{C}(\text{S}_2\text{O}_3\text{H})_2$  zu erhalten.

Durchführung: In einem Dreihalskolben wurde eine Lösung von 2,2 g (20mmol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  in 50 ml Chloroform vorgegeben und unter Rühren langsam eine Lösung von 2,65 ml (40 mmol)  $\text{ClSO}_3\text{H}$  in 50 ml Chloroform zugetropft. Die Lösungen waren mit "Tri" und Trockeneis auf ca  $-50^\circ$  abgekühlt worden.

Nachdem einige ml der  $\text{ClSO}_3\text{H}$ -Lösung zugetropft waren, schied sich ein gelblicher Niederschlag ab, während an der Glaswand des Reaktionskolben einzelne, dunkelrote, ölige Tropfen sich bildeten. Bei längerem Zutropfen verschwanden jedoch auch diese und es blieb nur ein gelber Niederschlag. Nachdem auf Raumtemperatur erwärmt worden war, wurde die Festsubstanz abfiltriert und im Exsikkator getrocknet.

Das Filtrat wurde getrennt untersucht. Das Lösungsmittel, das sehr viel  $\text{HCl}$  enthielt, wurde abdestilliert. Dabei blieben nur Spuren eines Rückstandes, der neben  $\text{ClSO}_3\text{H}$  noch etwas Schwefel enthielt.

Ergebnis: Läßt man zu einer Lösung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  Chlorsulfonsäure tropfen, so erhält man einen orangen Niederschlag und anfänglich ein dunkelrotes Öl, das aber dann verschwindet.

##### Versuch 46

Zweck: Quantitative Untersuchung des orangen Niederschlages aus Versuch 45.

##### Durchführung:

a) Schwefelbestimmung:

| Einwage: | $\text{BaSO}_4$ gef.: | Schwefel gef.: | Schwefel in %: |
|----------|-----------------------|----------------|----------------|
| 31,7 mg  | 203,3 mg              | 27,9 mg        | 88,2           |
| 25,8 "   | 163,6 "               | 22,4 "         | <u>87,3</u>    |
| Mittel:  |                       |                | 87,7 %         |

b) Chloridbestimmung: unter 0,5 %.

Ergebnis: Der orange Niederschlag besteht zu etwa 88 % aus Schwefel. Der Rest kann sich, da kein Chlor enthalten ist, nur auf Kohlenstoff und Sauerstoff verteilen.

#### Versuch 47

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  und  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , indem die Lösung von Chlorsulfonsäure vorgegeben und Trithiokohlensäure zugetropft wird.

Durchführung: 4,4 g (40mmol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  wurden in 50 ml getrocknetem Chloroform gelöst und langsam bei etwa  $-10^\circ$  unter stetigem Rühren zu einer Lösung von 9,30 g (80 mmol) = 5,25 ml  $\text{ClSO}_3\text{H}$  in ebenfalls 50 ml  $\text{CHCl}_3$  zugetropft. Es entsteht dabei unter kräftiger  $\text{HCl}$ -Entwicklung eine dunkelrot gefärbte Emulsion. Läßt man dieselbe kurze Zeit stehen, so bilden sich zwei Schichten aus, eine dunkelrote untere und eine etwas gelbliche obere Schicht. Bei weiterem Zutropfen von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  fällt wieder ein oranger Niederschlag aus. Es wurde deshalb die Reaktion unterbrochen. Die beiden Schichten wurden getrennt und der ölige rote Anteil mit 10 ml trockenem Chloroform einige Male ausgeschüttelt. Die obere Chloroformschicht wurde getrennt aufbewahrt. Ferner wurde die nicht zugetropfte  $\text{H}_2\text{CS}_3$ -Lösung mengenmäßig bestimmt. Etwa 18 ml, das ist ungefähr ein Drittel der eingesetzten Trithiokohlensäure, waren noch im Tropftrichter.

Ergebnis: Beim Zutropfen von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  zu  $\text{ClSO}_3\text{H}$  erhält man ein dunkelrotes Öl, das in Chloroform nicht löslich ist. Die nach Gleichung (21) geforderten stöchiometrischen Mengen der beiden Ausgangsstoffe wurden aber nicht verbraucht. Auf drei Mol  $\text{ClSO}_3\text{H}$  traf etwa ein Mol  $\text{H}_2\text{CS}_3$ .

#### Versuch 48

Zweck: Quantitative Untersuchung des roten Öls aus Versuch 47.

Durchführung: Das dunkelrote, mit reinem Chloroform ausgeschüttelte Öl wurde an der Ölpumpe von restlichem Lösungsmittel und evtl. Chlorwasserstoff befreit, indem es etwa fünf Stunden unter Vakuum stand. Dann wur-

de es quantitativ untersucht:

a) Schwefelbestimmung:

| Einwage:   | BaSO <sub>4</sub> gef.: | Schwefel gef.: | Schwefel in %: |
|------------|-------------------------|----------------|----------------|
| 96,5 mg    | 350,7 mg                | 48,3 mg        | 50,1           |
| 61,1 "     | 213,4 "                 | 29,3 "         | <u>48,0</u>    |
| im Mittel: |                         |                | 49 %           |

b) Chloridbestimmung:

| Einwage:  | 0,1 n AgNO <sub>3</sub> : | Cl gef.: | Cl in %:   |
|-----------|---------------------------|----------|------------|
| 112,5 mg  | 2,4 ml                    | 8,5 mg   | 7,6        |
| 84,3 "    | 2,0 "                     | 7,1 "    | <u>8,4</u> |
| im Mittel |                           |          | 8,0 %      |

c) SO<sub>3</sub>-Bestimmung:

Eine eingewogene Menge des roten Öls wurde in Wasser zersetzt. Mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung wurde enthaltenes Chlorid gefällt. In der filtrierten Lösung wurde sodann das SO<sub>3</sub> als Schwefelsäure mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert. 1 ml 0,1 n NaOH entspricht 4,003 mg SO<sub>3</sub>.

| Einwage:  | 0,1 n NaOH: | SO <sub>3</sub> gef.: | SO <sub>3</sub> in %: |
|-----------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| 135,8 mg  | 20,2 ml     | 79,8 mg               | 58,9                  |
| 112,8 "   | 16,9 "      | 66,8 "                | 59,4                  |
| 81,9 "    | 12,6 "      | 50,0 "                | <u>61,3</u>           |
| im Mittel |             |                       | 59,9 %                |

Ergebnis: Das in Versuch 47 erhaltene dunkelrote Öl enthält nach obigen Analysen 49 % Schwefel, 8,0 % Chlor und 59,9 % SO<sub>3</sub>.

Versuch 49

Zweck: Wirkung von verschiedenen Lösungsmitteln auf das Öl.

Durchführung: Jeweils ein Tropfen des roten Öls, das an der Luft leicht rauchte, wurde mit folgenden Lösungsmitteln behandelt:

Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, Alkohol, Trimethylamin, Pyridin und Wasser. Dabei trat Zersetzung des Öles ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure konnte das Öl dagegen ohne Zersetzung gelöst werden, doch trat nach einiger Zeit ebenfalls Zerfall ein. Mit konz. Laugen und Säuren wurde das Öl momentan zersetzt. In Petroläther und trockenem Schwefelkohlenstoff blieb es unangegriffen als Bodenkörper erhalten.

**Ergebnis:** Übliche Lösungsmittel sind für das rote Öl nicht brauchbar. Allein in konz. Schwefelsäure läßt es sich einige Zeit gelöst aufbewahren.

#### Versuch 50

**Zweck:** Zersetzung mit Wasser.

**Durchführung:** Ein kleiner Teil des aus Versuch 47 erhaltenen Öls, (etwa 1 ml) wurde mit 50 ml Wasser behandelt, dabei trat heftige Reaktion und Erwärmung ein. Ein gelber, fester Rückstand wurde filtriert, in der Reibschale nochmals mit Wasser behandelt und nach dem Trocknen der Schwefelanalyse unterworfen:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: Schwefel gef.: Schwefel in %:

|         |          |         |      |
|---------|----------|---------|------|
| 37,0 mg | 255,7 mg | 35,1 mg | 94,9 |
|---------|----------|---------|------|

|        |         |        |      |
|--------|---------|--------|------|
| 32,7 " | 226,3 " | 31,1 " | 94,9 |
|--------|---------|--------|------|

Eine Probe der Substanz ließ sich ohne Rückstand in Schwefelkohlenstoff lösen.

Das Filtrat wurde qualitativ untersucht:

- Chloridbestimmung: mit  $\text{AgNO}_3$  konnte eine weiße  $\text{AgCl}$ -Fällung festgestellt werden.
- Sulfatbestimmung: Mit  $\text{BaCl}_2$  wurde weißes  $\text{BaSO}_4$  gefällt.

**Ergebnis:** Bei der Hydrolyse des roten Öls erhält man einen festen gelben Rückstand mit 95 % Schwefelanteil und im Filtrat sind Chlorid und Sulfat enthalten.

#### Versuch 51

**Zweck:** Thermische Zersetzung des Öls.

**Durchführung:** In einem kleinen Kölbchen, das an eine Ölpumpe angeschlossen war, wurden etwa 5 g des roten Öls mit einem Wasserbad auf  $90^\circ$  erwärmt. In zwei mit flüssiger Luft gekühlten Fallen, die zwischen Pumpe und Kölbchen geschaltet waren, wurden die entstehenden Zersetzungs-gase aufgefangen.

Unter starkem Aufblähen der Substanz entwichen Gase, während das Öl fester und bräunlicher wurde. Schließlich blieb ein zäher fester Rückstand, dessen Analyse zu 98,5 % Schwefel ergab. In den beiden Fallen wurde neben  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_3$  auch etwas  $\text{SO}_2$  festgestellt.

• Ergebnis: Das rote Öl zersetzt sich bei  $90^{\circ}$  in Schwefel,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und etwas  $\text{SO}_2$ .

#### Versuch 52

Zweck: Umsetzung von 3 Mol  $\text{ClSO}_3\text{H}$  mit 1 Mol  $\text{H}_2\text{CS}_3$ .

Durchführung: Wie in Versuch 47 wurden 4,4 g (40 mmol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  in 50 ml getrocknetem Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde dann langsam unter Rühren zu 13,98 (120 mmol)  $\text{ClSO}_3\text{H}$  in 70 ml  $\text{CHCl}_3$  bei  $-10^{\circ}$  zugetropft. Bei der Reaktion entweichendes Gas wurde in einer Vorlage mit eingestellter Natronlauge aufgefangen. Nachdem sämtliche Trithiokohlensäure zugetropft worden war, wurde noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt und dann die untere ölige Schicht abgetrennt. Mit frisch destilliertem Chloroform wurde einigemal das rote Öl durchgeschüttelt, um evtl. noch lösliche Bestandteile abzutrennen. In einem an die Ölpumpe angeschlossenen Kolben wurde bei  $-10$  bis  $-20^{\circ}$  das Öl von restlichem Chloroform befreit. Die Vorlage mit Natronlauge wurde auf Sulfid und Chlorid untersucht. Bei der Reaktion konnte jedoch nur  $\text{HCl}$  als entweichendes Gas festgestellt werden, da die Sulfidreaktion keine Fällung ergab. Durch Rücktitration der eingestellten Lauge mit eingestellter  $\text{HCl}$ -Lösung wurden 65 % der nach Gleichung (21) zu erwartenden  $\text{HCl}$ -Menge, nämlich 1,88 g  $\text{HCl}$  (theoretisch 2,92 g = 80 mmol), ermittelt. In der Chloroformschicht konnten neben einer größeren Menge an  $\text{HCl}$  noch Spuren von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und Schwefel gefunden werden.

Ergebnis: Gibt man 3 Moläquivalente  $\text{ClSO}_3\text{H}$  vor und läßt dazu 1 Moläquivalent Trithiokohlensäure in Chloroform als Lösungsmittel zutropfen, so erhält man ein rotes Öl. Dabei entstehendes  $\text{HCl}$  konnte zu 65 % in der Vorlage aufgefangen werden; der Rest war noch im Chloroform gelöst.

#### Versuch 53

Zweck: Quantitative Untersuchung des Öls aus Versuch 52.

### Durchführung:

#### a) Schwefelbestimmung:

| Einwage: BaSO <sub>4</sub> gef.: |          | Schwefel gef.: | Schwefel in %: |
|----------------------------------|----------|----------------|----------------|
| 95,2 mg                          | 333,4 mg | 45,8 mg        | 48,3           |
| 31,8 "                           | 113,8 "  | 15,6 "         | <u>49,2</u>    |
| in Mittel                        |          |                | 48,8 %         |

#### b) Chloridbestimmung:

| Einwage: 0,1 n AgNO <sub>3</sub> -Lsg.: |         | Cl gef.: | Cl in % : |
|-----------------------------------------|---------|----------|-----------|
| 141,9 mg                                | 3,05 ml | 10,85 mg | 7,65      |

#### c) SO<sub>3</sub>-Bestimmung:

| Einwage: 0,1 n NaOH: |          | SO <sub>3</sub> gef.: | SO <sub>3</sub> in %: |
|----------------------|----------|-----------------------|-----------------------|
| 84,2 mg              | 13,33 ml | 53,3 mg               | 63,3 %                |
| 207,4 "              | 30,82 "  | 123,5 "               | <u>59,6</u>           |
| im Mittel            |          |                       | 61,9 %                |

Ergebnis: Im Versuch 52 wurde ein rotes Öl mit der Zusammensetzung von 48,8 % Schwefel, 7,65 % Chlor und 61,9 % SO<sub>3</sub> gewonnen.

### Versuch 54

Zweck: Salzbildung der Säure mit NH<sub>3</sub> bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N.

Durchführung: a) mit NH<sub>3</sub>: In einem 3-Halskolben wurden 30 ml trockenes Chloroform und etwa 3 g des roten Öls mit einem Rührer kräftig emulgiert, und dabei auf 0° gekühlt. Durch ein seitlich angesetztes Rohr wurde sodann ein schwacher trockener NH<sub>3</sub>-Gasstrom eingeleitet. Dabei fällt ein flockiger gelber Niederschlag aus. Nachdem sämtliches Öl verschwunden ist, wurde abgesaugt und der Niederschlag quantitativ untersucht. Bei einer Analyse ergab sich ein Gehalt von 97,8 % Schwefel.

b) mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N: Es wurde wieder eine Emulsion von rotem Öl in Chloroform dargestellt und dazu langsam eine Lösung von 1 g Trimethylamin in 10 ml Chloroform zuge tropft. Es entstand ein gelber Niederschlag, dessen Untersuchung fast zu 95 % Schwefel ergab.

Ergebnis: Sowohl mit NH<sub>3</sub>, als auch mit N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zersetzt sich das Öl und es läßt sich keine Salzbildung durchführen.

b) Umsetzung mit Schwefeltrioxyd

Versuch 55

Zweck: Anlagerung von  $\text{SO}_3$  an die Trithiokohlensäure, um auf diese Weise die Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure zu erhalten.

Durchführung: 50 ml absolutes Chloroform wurden mit 6,4 g (40mmol)  $\text{SO}_3$  versetzt und in einem 3-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehen ist, auf  $0^\circ$  abgekühlt. 2,2 g (20 mmol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  wurden in ebenfalls 50 ml Chloroform gelöst und unter Rühren langsam zur  $\text{SO}_3$ -Lösung getropft. Dabei entstand wieder eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefäßes absetzte, solange etwa die Hälfte der Trithiokohlensäurelösung zugetropft war. Bei weiterem Zugabe von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  trat aber Zersetzung ein. Das rote Öl wurde sodann vom Überstehenden Chloroform abgetrennt, mit weiterem Lösungsmittel einigemal ausgewaschen und an der Ölpumpe bei etwa 2 mm Hg-Druck unter Kühlung vom überschüssigen Chloroform befreit.

Ergebnis: Aus vier Moläquivalenten  $\text{SO}_3$  und einem Moläquivalent  $\text{H}_2\text{CS}_3$  erhält man ein rotes Öl, das im Aussehen mit dem Produkt aus  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und  $\text{H}_2\text{CS}_3$  identisch ist.

Versuch 56

Zweck: Untersuchung des Produktes aus Versuch 55.

Durchführung:

a) Schwefelbestimmung:

|          |                       |                |                |
|----------|-----------------------|----------------|----------------|
| Einwage: | $\text{BaSO}_4$ gef.: | Schwefel gef.: | Schwefel in %: |
| 93,4 mg  | 319,6 mg              | 43,9 mg        | 47,2           |
| 146,3 "  | 500,0 "               | 68,7 "         | 46,8           |

b) Chloridbestimmung:

|          |                         |          |          |
|----------|-------------------------|----------|----------|
| Einwage: | 0,1 n $\text{AgNO}_3$ : | Cl gef.: | Cl in %: |
| 206,6 mg | 1,52 ml                 | 5,4 mg   | 2,6      |

Bei der direkten Untersuchung der Verbindung ohne Aufschluß wurde kein Chlorid nachgewiesen.

c)  $\text{SO}_3$ -Bestimmung:

|          |             |                     |                      |
|----------|-------------|---------------------|----------------------|
| Einwage: | 0,1 n NaOH: | $\text{SO}_3$ gef.: | $\text{SO}_3$ in % : |
| 179,4 mg | 27,85 ml    | 111,5 mg            | 62,2                 |
| 120,1 "  | 18,23 "     | 72,9 "              | 60,7                 |

Ergebnis: Das in Versuch 55 gewonnene rote Öl enthält  
47 % Gesamtschwefel, 2,6 % Chlor und 61,5 %  $\text{SO}_3$ .

#### Versuch 57

Zweck: Umsetzung von 4 Mol  $\text{SO}_3$  mit 1 Mol Trithiokohlensäure  
in  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel.

Durchführung: In einem Kolben mit Tropftrichter, Rührer und  
Trockenrohr wurden 50 ml  $\text{SO}_2$  frisch destilliert. In  
dieses Lösungsmittel wurden dann 8 g (100 mmol)  $\text{SO}_3$   
gebracht und die Lösung auf etwa  $-50^\circ$  abgekühlt. In  
einem weiteren Anteil von etwa 30 ml  $\text{SO}_2$  wurden  
2,75 (25 mmol)  $\text{H}_2\text{CS}_3$  gelöst und unter Rühren zum  $\text{SO}_3$   
langsam im Verlauf von drei Stunden zugetropft. Dann  
ließ man noch eine Stunde weiterrühren. Die beiden  
Schichten wurden getrennt und das erhaltene rote  
Öl bei 2 mm Hg-Druck und  $-10^\circ$  einige Stunden vom rest-  
lichen Lösungsmittel befreit.

Ergebnis: In  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel erhält man ebenfalls ein  
rotes Öl bei der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  mit  $\text{SO}_3$ .

#### Versuch 58

Zweck: Quantitative Untersuchung des Produktes aus Versuch 57.

Durchführung:

a) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: Schwefel gef.: Schwefel in %:

|           |          |         |             |
|-----------|----------|---------|-------------|
| 31,2 mg   | 113,8 mg | 15,5 mg | 50,1        |
| 32,8 "    | 127,3 "  | 17,5 "  | 53,5        |
| 30,7 "    | 120,4 "  | 16,55"  | <u>53,8</u> |
| im Mittel |          |         | 52,5 %      |

b) Chloridbestimmung: kein Chlor.

c)  $\text{SO}_3$ -Bestimmung:

Einwage: 0,1 n NaOH:  $\text{SO}_3$  gef.:  $\text{SO}_3$  in % :

|           |         |         |             |
|-----------|---------|---------|-------------|
| 40,3 mg   | 7,35 ml | 29,4 mg | 73          |
| 85,8 "    | 15,9 "  | 63,6 "  | 74,2        |
| 364,0 "   | 65,1 "  | 260,6 " | <u>71,5</u> |
| im Mittel |         |         | 73 %        |

Ergebnis: Bei der Umsetzung von vier Moläquivalenten  $\text{SO}_3$  mit  
einem Moläquivalent  $\text{H}_2\text{CS}_3$  in  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel  
wurde ein rotes Öl der Zusammensetzung von 73 %  $\text{SO}_3$

und 52,5 % Gesamtschwefel erhalten.

#### Versuch 59

Zweck: Umsetzung von Trithiokohlensäure mit Schwefeltrioxyd in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel.

Durchführung: Es wurden dieselben Ausgangsmengen wie in Versuch 37 eingesetzt, nämlich 8 g  $\text{SO}_3$  und 2,75 g  $\text{H}_2\text{CS}_3$ . Nur wurde diesmal trockener Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet. Man erhält wieder ein rotes Öl, das in der üblichen Weise abgetrennt und im Vakuum gereinigt wurde.

Ergebnis: Auch  $\text{CS}_2$  läßt sich als Lösungsmittel verwenden.

#### Versuch 60

Zweck: Verhältnisanalyse von  $\text{SO}_3$  zu S aus dem in Versuch 59 dargestellten Öl.

Durchführung: Eine eingewogene Menge des Öls wurde in Wasser zersetzt. Das  $\text{SO}_3$  bzw. die entstandene Schwefelsäure wurde sodann mit 0,1 n NaOH titriert. Darnach wurde vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert und der Rückstand in der üblichen Weise in der Wurzschmittbombe aufgeschlossen und das Sulfat mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt und bestimmt.

|          |                     |                     |                |        |
|----------|---------------------|---------------------|----------------|--------|
| Einwage: | $\text{SO}_3$ gef.: | $\text{SO}_3$ in %: | Schwefel gef.: | S in%: |
| 212,2 mg | 156,0 mg            | 73,4                | 43,4 mg        | 20,5   |

Molverhältnis von  $\text{SO}_3$  zu restlichem S:

gefunden 2: 1,43

theoretisch 2: 1,5

Ergebnis: Das Verhältnis von  $\text{SO}_3$  zu restlichem Schwefel beträgt in dem roten Öl 2 : 1,5.

#### Versuch 61

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung in konzentrierter Schwefelsäure.

Durchführung: In einen kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungsapparat wurden 25 ml konz. Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) gegeben und durch langsames Abkühlen mit einer Eis-Kochsalzmischung der Schmelzpunkt der Säure bestimmt. Da jedoch die konz. Schwefelsäure beim Ab-

kühlen immer zähflüssiger wurde, versagte der Rührer. Die Schwefelsäure kristallisiert auch nur schwer aus und war deshalb meist stark unterkühlt. Gefunden wurden sehr unterschiedliche Werte für den Schmelzpunkt: 7,964, 8,218 und 8,076°C. Konstante für das Lösungsmittel laut Literatur 4,8 bis 5,0. Die erhaltenen Molekulargewichte lagen im Bereich verschiedener Größenordnungen: 24, 37, 187, 195, 298, 310, 724, 755.

Ergebnis: In konz. Schwefelsäure war es nicht möglich, übereinstimmende Molekulargewichte zu ermitteln.

#### 4. Versuche zur Darstellung von Dithiokohlensäure

##### Versuch 62

Zweck: Thiolyse von Phosgen zu Dithiokohlensäure.

Durchführung: In eine Falle wurden bei -60 bis -70° etwa 2 ml Phosgen und dann ein Überschuß an H<sub>2</sub>S (etwa 5 ml) einkondensiert. Mit einem Trockenrohr versehen wurde dann die gekühlte Falle einige Tage stehen gelassen, ohne daß die geringste HCl-Abspaltung oder Reaktion eingetreten war.

Ergebnis: Schwefelwasserstoff und Phosgen reagieren bei -60° nicht zu Dithiokohlensäure.

##### Versuch 63

Zweck: Thiolyse von Phosgen bei Raumtemperatur.

Durchführung: In ein Bombenrohr wurden wieder etwa 2 ml Phosgen einkondensiert und etwa 4 ml Schwefelwasserstoff eingefüllt. Das Rohr wurde gut verschmolzen und in einem Stahlmantel bei Raumtemperatur etwa eine Woche aufbewahrt. Danach wurde wieder auf -60° abgekühlt und das Bombenrohr geöffnet. Nachdem Schwefelwasserstoff und Phosgen mit der Pumpe abgezogen worden waren, konnte kein weiteres Produkt gefunden werden.

Ergebnis: Auch bei Raumtemperatur reagieren Phosgen und Schwefelwasserstoff nicht miteinander.

## II. Umsetzungen der Thiophosphorsäuren mit Chlorsulfanen

### 1. Reaktionen der Monothiophosphorsäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_{2-x}$

#### a) Darstellung der Ausgangssubstanzen

##### Versuch 64

Zweck: Darstellung von Natriummonothiophosphat durch Hydrolyse mit Natronlauge.

Durchführung: 70 g  $\text{PSCl}_3$  werden mit einer Lösung von 120 g  $\text{NaOH}$  in 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  so lange unter Rückfluß gekocht, bis alles  $\text{PSCl}_3$  gelöst ist. Nach teilweiser Abkühlung werden der Lösung 100 ml Alkohol zugefügt. Die Mischung wird nunmehr in Eis völlig abgekühlt. Das etwa 125 g betragende Rohsalz wird bei einer  $50^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur in 90 ml Wasser aufgelöst, und die Lösung nach dem Filtrieren allmählich abgekühlt. Man erhält 100 g analysenreines Salz.

Ergebnis: Durch Hydrolyse von  $\text{PSCl}_3$  erhält man in guter Ausbeute  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ .

##### Versuch 65

Zweck: Darstellung von Natriumhydrogenmonothiophosphat aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$ .

Durchführung: 5 g  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  werden in 25 ml Wasser bei  $20^\circ$  gelöst. Nach Abkühlung auf  $10^\circ$  wird 1 ml konzentrierte  $\text{HCl}$  zugetropft und weiter auf  $0^\circ$  abgekühlt. Nach Zufügen von 30 ml Alkohol scheidet sich ein farbloses Öl ab. Dieses wird nach Abgießen der Mutterlauge mit Aceton verrührt und in Eis-Kochsalzmischung gekühlt, wobei es kristallin erstarrt. Der Kristallbrei wird mehrmals mit Aceton abgespült und im Vakuum getrocknet; dabei werden nadelartige weiße Kristalle erhalten.

Ergebnis: Durch stöchiometrisches Zutropfen von  $\text{HCl}$  zu  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  erhält man kristallines  $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$ .

### Versuch 66

Zweck: Darstellung von Monothiophosphorsäure in ätherischer Lösung.

Durchführung: 8 g  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  werden in 50 ml trockenem Äther, der auf  $-20^\circ$  abgekühlt ist, emulgiert und dazu langsam eine ätherische HCl-Lösung zugetropft. Die ätherische HCl-Lösung soll einen Gehalt von 2,2 g HCl haben (durch Titration mit NaOH bestimmt). Nach etwa 5 Stunden prüft man die überstehende Lösung auf Chlorid. Läßt sich noch Chlorid nachweisen, so gibt man noch eine Spatelspitze  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  zu und rührt noch kurze Zeit weiter. Sodann wird die überstehende Lösung abfiltriert. Der Rückstand besteht zum Hauptteil aus NaCl und Wasser. Die Ätherlösung wird mit gekühltem  $\text{NaSO}_4$  versetzt und über Nacht bei  $-15^\circ$  aufbewahrt. Nach dem Filtrieren erhält man eine klare Lösung von  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  in Äther

Ergebnis: Aus  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  läßt sich mit ätherischem HCl die freie  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  gewinnen.

### b) Analysenmethoden

### Versuch 67

Zweck: Quantitative Phosphatbestimmung nach Lorentz.

Durchführung: Die zu bestimmende, Phosphat enthaltende Probe wird mit Salpetersäure angesäuert, dazu eine Lösung von Ammoniummolybat gegeben und auf dem Wasserbad erwärmt. Der angefallene Niederschlag wird filtriert, mit Ammoniak gelöst und mit  $\text{MgCl}_2$  umgefällt, filtriert, gegläht und als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen.

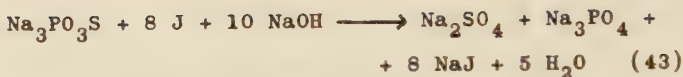
1 mg  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_3$  entspricht 0,2783 mg P.

Ergebnis: Phosphat wird am besten als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bestimmt.

### Versuch 68

Zweck: Schwefelbestimmung in der Thiophosphorsäure und ihren Salzen.

Durchführung: Man geht von der Tatsache aus, daß z.B.  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  in alkalischer Lösung wie folgt reagiert:



1 ml 0,1 Jodlösung entspricht danach

1,425 mg  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  oder 0,4 mg S oder

2,250 mg  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  oder 0,4 mg S oder

1,975 mg  $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$  oder 0,4 mg S

0,5 bis 1 ml der zu untersuchenden Lösung werden langsam in 30 ml 0,1 n Jodlösung, die mit einigen ml NaOH versetzt ist, eingetropft. Eventuell gibt man noch 10 ml Aceton als Lösungsmittel hinzu. Die Lösung wird sodann kräftig geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit 2 n Schwefelsäure wird das überschüssige Jod mit 0,1 n Thiosulfat zurücktitriert.

Ergebnis: Mit 0,1 n Jodlösung läßt sich der Schwefelgehalt der Monothiohosphorsäure bestimmen. Handelt es sich um reine Säure- oder Salzlösungen, so kann man auf diese Weise auch den Anteil an Säure, bzw. Salz pro ml bestimmen.

#### Versuch 69

Zweck: Quantitative Untersuchung des in Versuch 64 enthaltenen  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ .

Durchführung: Es wurde eine Verhältnisanalyse von Phosphor zu Schwefel durchgeführt, indem eine Probe in Wasser gelöst und zuerst Schwefel jodometrisch bestimmt wurde. Dann wurde Phosphat aus derselben Lösung ermittelt.

Einwage: Jodverbr. S gef.  $\text{MgP}_2\text{O}_3$  gef. P gef.

48,7 mg    9,73 ml    3,89 mg    13,9 mg    3,87 mg

Gefundenes Verhältnis P : S = 1 : 0,99

Ergebnis: Das in Versuch 64 erhaltene Natriummonothiohosphat besitzt das nach der Formel geforderte Verhältnis P : S wie 1 : 1 .

#### Versuch 70

Zweck: Quantitative Untersuchung des in Versuch 65 erhaltenen  $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$ .

Durchführung: Es wurde wieder eine Verhältnisanalyse von P zu S gemacht, indem Schwefel jodometrisch und

Phosphor graphimetrisch als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bestimmt wurden.  
Einwage Jodverbr. S gef.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gef. P gef.  
39,7 mg 12,32 ml 4,8 mg 17,4 mg 4,84 mg  
Gefundenes Verhältnis P : S = 1 : 0,96

Ergebnis: Auch die erhaltene, kristalline  $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$  besitzt angenähert das geforderte Verhältnis P : S wie 1 : 1 .

### Versuch 71

Zweck: Quantitative Untersuchung der ätherischen Lösung von  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ .

Durchführung: 1 ml ätherische  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  wurde in eine Lösung von alkalischer Jodlösung mit 10 ml Aceton langsam eingetropft. Nachdem der Jodverbrauch bestimmt war, wurde das Phosphat quantitativ ermittelt.

Jodverbr. S gef.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gef. P gef.  
32,0 ml 12,8 mg 46,7 mg 13,0 mg  
Gefundenes Verhältnis P : S = 1 : 0,955

Ergebnis: Auch bei der erhaltenen Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  wurde ein Verhältnis von P : S wie 1 : 0,955 gefunden.

### c) Reaktionen mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$

### Versuch 72

Zweck: Umsetzung von  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Äther.

Durchführung: In 50 ml trockenem Äther wurden 8 g  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot$

12  $\text{H}_2\text{O}$  (20mmol) in einem Dreihalskolben emulgiert und auf  $-50^\circ$  abgekühlt. Unter Rühren wurden 200 mg HCl in Äther gelöst zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde eine Probe der überstehenden Lösung gewonnen und mit Erfolg auf Sulfid geprüft.

Zu dieser Emulsion wurde dann eine Lösung von 0,8 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (10mmol) in 10 ml Äther getropft. Nachdem noch einige Stunden unter Kühlung weitergerührt worden war, wurde abfiltriert. Als Rückstand wurde eine zerfließliche weiße Substanz erhalten, die neben NaCl und Schwefel noch Thiophosphat enthielt, das nicht abgetrennt werden konnte.

Das Filtrat wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dann im Vakuum der Äther abgezogen. Dabei fiel Schwefel aus

und als Rückstand wurde noch Phosphorsäure erhalten.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Äther konnte kein definiertes Produkt eliminiert werden.

### Versuch 73

Zweck: Umsetzung von  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  analog der Darstellung von Kaliumhexathionat nach Goehring.

Durchführung: 2 ml (25 mmol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurden in 10 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und in eine Weithalsflasche von etwa 150 ml gegeben. Die Lösung wurde dann auf  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  abgekühlt. Getrennt wurde eine weitere Lösung von 20 g (50 mmol)  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  in 40 ml Wasser bereitet. Ferner wurden noch 20 ml halbkonzentrierte Salzsäure auf  $-10^\circ$  abgekühlt. Nun wurden Thiophosphat und Salzsäurelösung in einem Guß zu der  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gegeben. Das Gemisch wurde schnell kräftig geschüttelt. Nach 5 Minuten wurde die wässrige Schicht abgetrennt und filtriert. Es wurde dann unter Kühlen mit Kaliumlauge neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Dabei fiel ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, der abgetrennt und getrocknet wurde. Die qualitative Untersuchung ergab Phosphat.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nach der Methode von M. Goehring wurde ein weißer kristalliner Niederschlag erhalten.

### Versuch 74

Zweck: Verhältnisanalysen von P : S in obigem Produkt.

Durchführung: Eine Probe wurde in der Wurzschmitt-Bombe aufgeschlossen und sowohl auf Schwefel als auch auf Phosphor quantitativ untersucht.

Schwefelbestimmung: Gefunden wurden 36,8 mg  $\text{BaSO}_4$ ,  
das sind 5,05 mg Schwefel.

Phosphorbestimmung: Gefunden wurden 33,7 mg  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  
das sind 9,4 mg Phosphor.

Verhältnis P : S = 1 : 0,52

Ergebnis: Bei der Umsetzung in Versuch 73 konnte kein  $(\text{K}_2\text{PO}_3\text{S})_2\text{S}_2$  erhalten werden.

### Versuch 75

Zweck: Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{SH}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Eisessig.

Durchführung: 3,1 g  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{SH}$  wurden in 30 ml wasserfreiem Eisessig gelöst und unter Kühlung langsam eine Lösung von 0,8 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in 10 ml Eisessig zugetropft. Unter ständigem Rühren fällt beim Zutropfen ein gelblicher Niederschlag aus, Nach etwa 2 Stunden wurde die gelbe Substanz abgesaugt und im Vakuum bei 2 mm Hg getrocknet.

Ergebnis: Mit  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{SH}$  gibt  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  eine Reaktion, bei der eine hellgelbe Substanz gewonnen wird.

### Versuch 76

Zweck: Untersuchung der festen Substanz aus Versuch 75

Durchführung: Da noch Spuren von Eisessig enthalten waren, wurde von der Substanz eine Verhältnisanalyse durchgeführt. Eine Probe wurde mit der Wurzschmitt-Bombe aufgeschlossen und in Wasser gelöst. Gleiche Anteile der Lösung wurden sodann auf Schwefel und Phosphor bestimmt.

Schwefelbestimmung: Gefunden wurden 226,0 mg  $\text{BaSO}_4$ , das sind 31,0 mg Schwefel.

Phosphorbestimmung: Gefunden wurden 9,2 mg  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , das sind 2,6 mg Phosphor.

Nach dieser Analyse verhalten sich Phosphor zu Schwefel in der erhaltenen Substanz wie 1 : 11,8.

Mit  $\text{CS}_2$  konnte Schwefel herausgelöst werden.

Chlorid und Sulfid waren ebenfalls in der Substanz enthalten. In Wasser löste sich nur ein geringer Teil (Chlorid, Phosphat).

Ergebnis: Die in Versuch 75 erhaltene gelbliche Substanz besteht offensichtlich aus einem uneinheitlichen Gemisch von Chlorid, Schwefel und Phosphat.

### Versuch 77

Zweck: Untersuchung des Filtrats aus Versuch 75

Durchführung: Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 2 mm Hg abdestilliert. Als Rückstand wurde ein gelbliches Öl

gewonnen, das in Wasser gut löslich war und stark sauer wirkte. Mit Ammoniummolybdat ergab die wässrige Lösung einen gelben Niederschlag, der auf Phosphat hinwies.

Eine Verhältnisanalyse nach Schwefel und Phosphor wurde durchgeführt:

Schwefelbestimmung: Gefunden wurden 4,7 mg  $\text{BaSO}_4$ , das sind 0,65 mg Schwefel.

Phosphorbestimmung: Gefunden wurden 6,7 mg  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , das sind 1,8 mg Phosphor.

Nach dieser Analyse verhalten sich Phosphor zu Schwefel wie 2,85 : 1 .

Ergebnis: Das gelbliche Öl besteht zum Hauptteil aus Phosphorsäure, in der etwas Thiophosphorsäure enthalten ist.

#### Versuch 78

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Äther.

Durchführung: Bei einer Temperatur von  $-20^\circ$  wird eine wasserfreie ätherische Lösung nach Versuch 66 hergestellt. Da nach der jodometrischen Titration ein Gehalt von 1,14 g  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  in 25 ml Äther festgestellt wurde, mußten nach Gleichung (39) 0,68 g bzw. 0,4 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zugegeben werden. Das Chlorsulfan wurde in 5 ml Äther gelöst und unter Rühren langsam zu der Thiophosphorsäure getropft. Nach beendetem Zutropfen wurde noch eine Stunde weitergerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Es entwich dabei Chlorwasserstoffgas. Am Boden des Gefäßes hatte sich indessen ein klares Öl abgeschieden. Der überstehende Äther wurde abgetrennt und das schwer flüssige Produkt einigemal mit frischem, trockenem Äther durchgeschüttelt. Dann wurde das Öl in ein kleines Kölbchen gebracht und im Vakuum von restlichem Lösungsmittel und Chlorwasserstoff befreit.

Ergebnis: Durch Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Äther wurde ein schwer flüssiges, in Äther unlösliches Produkt gewonnen.

## Versuch 79

Zweck: Quantitative Untersuchung des Öls aus Versuch 78.

Durchführung: Das leicht gelbliche Öl wurde, nachdem es drei Stunden an das Vakuum angeschlossen worden war, in Wasser gelöst. Die qualitative Prüfung auf Phosphat mit Ammoniummolybdat war positiv. Mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung fiel ein gelber Niederschlag aus (Phosphat), nach einigen Minuten war aber noch eine intensive schwarze Fällung zu bemerken (Sulfid). Die wässrige Lösung wurde beim Stehen allmählich trübe (Schwefel). Chlorid war nicht mehr enthalten.

a) Schwefelbestimmung:

|          |                       |         |             |           |
|----------|-----------------------|---------|-------------|-----------|
| Einwage: | $\text{BaSO}_4$ gef.: | S gef.: | S gef.in %: | S theor.: |
| 98,3 mg  | 229,5 mg              | 31,5 mg | 32          | 44,2 %    |

b) Phosphorbestimmung:

|          |                                         |          |             |           |
|----------|-----------------------------------------|----------|-------------|-----------|
| Einwage: | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gef.: | P gef.:  | P gef.in %: | P theor.: |
| 64,9 mg  | 37,5 mg                                 | 10,45 mg | 16,1        | 21,4 %    |

c) Atomverhältnis von P : S :

$$\frac{21,4}{31} : \frac{44,2}{32} = 0,69 : 1,38 = 1 : 2$$

Ergebnis: Auf Grund des Atomverhältnisses P:S = 1:2 liegt die Tetrasulfandiphosphonsäure vor. Da aber die gefundenen Prozentgehalte weit unter den theoretischen liegen, muß mit noch anhaftendem Äther gerechnet werden: pro Mol Säure zwei Mol Äther.

## Versuch 80

Zweck: Untersuchung, ob an die erhaltene Säure Äther angelagert ist.

Durchführung: Das Öl wurde noch einen Tag bei  $-20^\circ$  an die Ölpumpe (2 mm Hg-Druck) angeschlossen. Dabei konnte noch etwas Äther abgedampft werden. Die neuerliche Analyse ergab folgende Werte:

a) Schwefelbestimmung:

|          |                       |         |              |
|----------|-----------------------|---------|--------------|
| Einwage: | $\text{BaSO}_4$ gef.: | S gef.: | S gef. in %: |
| 143,5 mg | 91,7 mg . 5           | 63,1 mg | 44           |

b) Phosphorbestimmung:

|          |                                         |         |              |
|----------|-----------------------------------------|---------|--------------|
| Einwage: | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gef.: | P gef.: | P gef. in %: |
| 143,5 mg | 22,3 mg . 5                             | 31,0 mg | 21,6         |

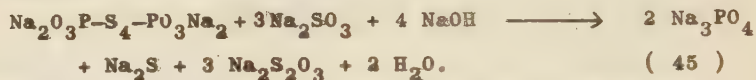
c) Atomverhältnis:

Phosphor zu Schwefel = 1 : 1,98

Ergebnis: Der anfangs noch anhaftende Äther läßt sich restlos abdampfen und man erhält die reine Tetrasulfandiphosphonsäure.

### Versuch 81

Zweck: Untersuchung, ob der alkalische Sulfitabbau der Tetrasulfandiphosphonsäure nach der folgenden Gleichung abläuft:



Durchführung: Zu 50 ml 4 %-iger Sulfitlösung, die noch mit 0,5 g NaOH versetzt ist, gibt man die zu untersuchende Probe der Sulfandiphosphonsäure. Nach gutem Durchschütteln gibt man nach etwa 10 Minuten 1 g  $\text{CdCO}_3$  hinzu. Der entstehende Niederschlag von CdS wird abfiltriert und gut gewaschen. Im Filtrat wird dann das überschüssige Sulfit mit Formalin gebunden und nach Ansäuern mit Eisessig die Lösung mit 0,1 n Jodlösung titriert.

Das Cadmiumsulfid wird zu überschüssiger Jodlösung gegeben und nach einer Stunde mit Eisessig angesäuert und die überschüssige Jodlösung mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Einwage: Jod f. Thiosulfat: S aus Thiosulfat:

|          |         |         |
|----------|---------|---------|
| 213,5 mg | 21,4 ml | 68,5 mg |
|----------|---------|---------|

Jod f. Sulfid: S aus Sulfid:

|         |         |
|---------|---------|
| 13,7 ml | 21,9 mg |
|---------|---------|

Gefunden wurden somit insgesamt 90,4 mg Schwefel=42,4% (theoretisch 44,2 %).

Atomverhältnis von Thiosulfat- zu Sulfidschwefel=3:0,96.

Ergebnis: Die Titrationsanalysen des Sulfitabbaus sprechen für einen kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome und bestätigen die Formel  $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-S-S-S-S-PO}_3\text{H}_2$ .

## Versuch 82

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung des Öls.

Durchführung: Da die erhaltene Säure auch in Benzol löslich ist und die Lösung einige Zeit haltbar bleibt, wurde eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt.  $K_{\text{Benzol}} = 5,1 \cdot 10^{-3}$

Einwage Substanz: Lösungsmittel: Depression: Molekularge:

|          |      |        |     |
|----------|------|--------|-----|
| 269,6 mg | 25 g | 0,217° | 254 |
|----------|------|--------|-----|

Ergebnis: Im Rahmen der möglichen Meßgenauigkeit bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung stimmt das erhaltene Gewicht von 254 mit dem theoretischen Wert von 290 gut überein.

## Versuch 83

Zweck: Herstellung eines Salzes der Tetrasulfandiphosphonsäure mit Ammoniak.

Durchführung: Es wurde eine verdünnte Lösung der Säure in Aceton hergestellt, da eine solche längere Zeit ohne Schwefelabscheidung stabil ist. Die Lösung wurde dann auf etwa 0° abgekühlt und langsam trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas eingeleitet. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit trockenem Aceton nachgewaschen wurde. Sobald die Substanz aber trocken war, fing sie an zu zerfließen. Außerdem war Geruch nach  $\text{H}_2\text{S}$  wahrnehmbar.

Ergebnis: Mit Ammoniak konnte kein sehr stabiles Salz der Sulfandiphosphonsäure gewonnen werden.

## Versuch 84

Zweck: Quantitative Untersuchung des Ammoniumsalzes aus Versuch 83.

Durchführung: Nach Oxydation in der Wurzschmitt-Bombe wurde analysiert:

a) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S in %: S theor.:

|         |          |         |      |        |
|---------|----------|---------|------|--------|
| 48,6 mg | 105,0 mg | 14,4 mg | 29,7 | 35,5 % |
|---------|----------|---------|------|--------|

b) Phosphorbestimmung:

Einwage:  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gef.: P gef.: P in %: P theor.:  
48,6 mg      27,0 mg      7,5 mg      15,5      17,3 %

c) Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel 1 : 1,86

Ergebnis: Das erhaltene Salz enthält zwar zu wenig Phosphor und Schwefel, es stimmt aber das Verhältnis der beiden zueinander mit 1 : 1,86 recht gut mit dem theoretischen überein. Eine Stickstoffanalyse wurde wegen der Unbeständigkeit des Salzes nicht durchgeführt.

### Versuch 85

Zweck: Herstellung eines Bariumsalzes der Tetrasulfandiphosphonsäure.

Durchführung: Es wurde eine verdünnte Lösung der Säure in Wasser frisch hergestellt und dazu eine verdünnte Lösung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , die von ungelösten Bestandteilen abfiltriert worden war, langsam zugetropft. Eine auftretende Erwärmung wurde mit Eiswasser unterbunden. Dabei fiel ein weißer flockiger Niederschlag aus, der schnell abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen wurde. Zuletzt wurde noch mit Alkohol nachgewaschen und das beständige, leicht gelbliche Pulver im Exsiccator getrocknet.

Ergebnis: Mit Bariumhydroxyd wurde ein stabiles Salz der Tetrasulfandiphosphonsäure gewonnen.

### Versuch 86

Zweck: Quantitative Analyse des Bariumsalzes.

Durchführung: Eine Probe des Salzes wurde in der Wurzschmitt-Bombe oxydiert und dann auf Schwefel, Phosphor und Barium untersucht.

a) Bestimmung von Ba:

Mit dem zu Sulfat oxydierten Schwefel wurden die enthaltenen Bariumionen als  $\text{BaSO}_4$  in Säure gefällt. Das abfiltrierte  $\text{BaSO}_4$  diente somit zur Bestimmung von Ba, da Sulfat im Überschuß war, und ferner wurde der Niederschlag von der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung bei der Schwefelbestimmung addiert. 1 mg  $\text{BaSO}_4$  entspricht 0,5885 mg Ba.

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: Ba gef.: Ba gef.in %: Ba ther.:  
80,3 mg    64,2 mg    37,8 mg    47,2    48,9 %

b) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S gef.in %: S ther.:  
80,3 mg    64,2+49,0 mg    15,55 mg    19,4    22,8 %

c) Phosphorbestimmung:

Einwage:  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gef.: P gef.: P gef.in %: P ther.:  
80,3 mg    28,1 mg    7,82 mg    9,75    11,08 %

d) Verhältnis von Ba : S : P = 0,275 : 0,487 : 0,253  
= 1,13 : 2 : 1,04

(theoretisch 1 : 2 : 1)

Ergebnis: Die Analysenergebnisse liegen zwar jeweils unter den theoretischen Werten, jedoch stimmen die Verhältnisse Ba : S : P gut mit der Formel  $(\text{BaPO}_3\text{S})_2\text{S}_2$  überein. Da die Substanz noch etwas feucht war, lassen sich die gleichmäßigen Abweichungen von der theoretischen Prozentgehalten leicht erklären.

d) Reaktionen mit  $\text{SCl}_2$

Versuch 87

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  mit  $\text{SCl}_2$  analog Versuch 78.

Durchführung: Es wird zuerst eine wasserfreie ätherische Lösung von  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  nach Versuch 66 hergestellt. Nach der jodometrischen Titration wurde ein Gehalt von 48,5 mg  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$  pro ml ermittelt. Die eingesetzten 30 ml Lösung enthielten somit 1,455 g  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ . Bei  $-20^\circ$  wurde unter Rühren eine Lösung von 0,33 ml  $\text{SCl}_2$  in 10 ml Äther zugetropft. Nach insgesamt 3 bis 4 Stunden wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sehr viel HCl entwich. Dann wurde das am Boden des Gefäßes gebildete Öl abgetrennt, mit frischem Äther einige Male durchgeschüttelt und vom restlichen Lösungsmittel im Vakuum befreit.

Ergebnis: Auch mit  $\text{SCl}_2$  bildet die Monothiophosphorsäure ein fast farbloses zähes Öl.

Versuch 88

Zweck: Quantitative Untersuchung des Produktes aus Versuch 87.

Durchführung: Das erhaltene Öl wurde insgesamt 8 Stunden unter Vakuum gesetzt, um sämtlichen Äther abzdampfen. Das zähflüssige Öl war etwas heller, als das in Versuch 78 mit  $S_2Cl_2$  gebildete Produkt. Ansonsten zeigte es dieselben Eigenschaften: Es löste sich in Wasser anfangs klar und erst nach einigen Minuten trat Schwefeltrübung ein. Mit Silbernitratlösung wurde zuerst ein gelber und nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag gebildet ( $H_3PO_3S$  gibt sofort eine schwarze Fällung).

a) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $BaSO_4$  gef.: S gef.: S gef.in %: S theor.:  
 140,5 mg 77,8 mg . 5 53,5 mg 38,05 37,2 %

b) Phosphorbestimmung:

Einwage:  $Mg_2P_2O_7$ : P gef.: P gef.in %: P theor.:  
 140,5 mg 48,6 mg . 5 33,8 mg 24,05 24,0 %

c) Chloridbestimmung: kein Chlor

d) Atomverhältnis von P : S = 1 : 1,53 (theor. 1 : 1,5)

Ergebnis: Nach den Analysenergebnissen wurde bei der Umsetzung von  $H_3PO_3S$  mit  $SCl_2$  eine Trisulfandiphosphonsäure gebildet.

## Versuch 89

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung

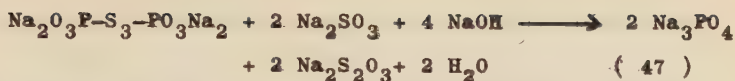
Durchführung: In Benzol als Lösungsmittel wurde nach der kryoskopischen Methode eine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt.

|                   |                |             |               |
|-------------------|----------------|-------------|---------------|
| Einwage Substanz: | Lösungsmittel: | Depression: | Molekulargew: |
| 109,0 mg          | 25 g           | 0,097°      | 239           |
| 221,8 mg          | 25 g           | 0,183°      | 247           |

Ergebnis: Im Rahmen der möglichen Meßgenauigkeit bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung ist der erhaltene Mittelwert von 238 mit dem theoretischen Wert von 258 für Trisulfandiphosphonsäure gut vereinbar.

## Versuch 90

Zweck: Sulfitabbau der Trisulfankette des  $(H_2O_3P)_2S_3$  nach der Gleichung:



Durchführung: Wie in Versuch 81. Titration mit 0,1 n Jodlösung:

Einwage: Jod f. Thiosulfat: S aus Thiosulfat:

178,2 mg      12,95 ml      41,4 mg

Jod f. Sulfid: S aus Sulfid:

12,37 ml      19,8 mg

Gefunden wurde somit insgesamt 61,2 mg = 34,3 %  
(theoretisch 37,2 %). Das gefundene Atomverhältnis von Thiosulfat- zu Sulfidschwefel beträgt 2 : 0,96 (theoretisch 2 : 1).

Ergebnis: Die Titrationsanalyse des Sulfitabbaus spricht für einen kettenförmigen Aufbau der Schwefelatome und bestätigt die Formel  $\text{H}_2\text{O}_3\text{P} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{PO}_3\text{H}_2$ .

### Versuch 91

Zweck: Herstellung eines Bariumsalzes der Trisulfandiphosphonsäure.

Durchführung: Es wurde wie in Versuch 85 eine verdünnte wässrige Lösung der Säure hergestellt und dazu eine Bariumhydroxydlösung gegeben. Der dabei entstehende gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert, mit reichlich Wasser und Alkohol gewaschen und der Rückstand getrocknet.

Ergebnis: Mit Bariumhydroxyd bildet Trisulfandiphosphonsäure ein in Wasser unlösliches beständiges Salz.

### Versuch 92

Zweck: Quantitative Untersuchung des Bariumtrisulfandiphosphonats.

Durchführung: Eine Probe des Salzes wurde in der Wurzschmitt-Bombe mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oxydiert und dann auf Barium, Schwefel und Phosphor untersucht.

a) Bestimmung von Barium:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: Ba gef.: Ba gef. in %: Ba theor.:

72,7 mg    64,3 mg    37,8 mg    52,0    51,8 %

b) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S gef.in %: S theor.:

72,7 mg 64,3+30,9 mg 13,1 mg 18,0 18,2 %

c) Phosphorbestimmung:

Einwage:  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gef.: P gef.: P gef.in %: P theor.:

72,7 mg 11,4 mg+2,5 7,95 mg 10,9 11,75 %

d) Atomverhältnis von Barium : Schwefel : Phosphor

= 0,276 : 0,41 : 0,256

= 2 : 2,97 : 1,86

(theoretisch 2 : 3 : 2)

Ergebnis: Die quantitative Analyse bestätigt die formale Zusammensetzung des Bariumsulfandiphosphonats  $(\text{BaPO}_3\text{S})_2\text{S}$ .

## 2. Reaktionen der Tetrathiosphorsäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_{2-x}$

### a) Ausgangssubstanzen

#### Versuch 93

Zweck: Darstellung von Natriumtetrathiosphat  $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Durchführung: 800 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 80 g  $\text{P}_2\text{S}_5$  wurden zerkleinert und in einer Porzellanschale von 2,5 l Inhalt möglichst gut miteinander vermischt. Sodann wurde das Gemisch auf dem Drahtnetz erwärmt, wobei der Inhalt der Schale sehr schnell zum Schmelzen kam. Nach etwa 20 Minuten war alles geschmolzen und es hatte sich eine dunkelgrün-braune Masse gebildet. Es enthielt kein  $\text{P}_2\text{S}_5$  mehr. Nun wurden 800 ml Wasser zugegeben, noch kurze Zeit erwärmt und noch heiß filtriert. Nachdem das Filtrat 24 Stunden gestanden war, hatte sich kristallines  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  in reichlicher Menge abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und die Kristalle wurden auf Filterpapier getrocknet, um noch anhaftende Mutterlauge zu entfernen.

Ausbeute: rund 100 g (etwa 35 %).

Zum Umkristallisieren wurde eine Lösung aus 200 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 400 ml Wasser verwendet. Unter Erwärmen löste sich das Salz. Nachdem filtriert worden war, wurde das Filtrat wieder 24 Stunden sich selbst

überlassen. Diesmal wurde ca. 60 g (60 %)  $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  erhalten.

Ergebnis: Ziemlich reines, umkristallisiertes  $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  wird in etwa 22 %-iger Ausbeute durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{S}_5$  erhalten.

#### Versuch 94

Zweck: Darstellung einer ätherischen Lösung von  $\text{H}_3\text{PS}_4$ .

Durchführung: 3 ml ätherische HCl-Lösung wurden zusammen mit 70 ml absolutem Äther in einem Kolben mit Rührer und Trockenrohraufsatz auf  $-78^\circ$  abgekühlt. Sodann wurden kleine Portionen von  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  unter Rühren zugegeben, bis die ätherische Lösung kein Chlorid mehr enthielt. Das bei der Reaktion frei werdende Wasser wird bei dieser Temperatur sofort ausgefroren und kann somit keine Hydrolyse bewirken. Die Lösung wird mit einer Umkehrfritte filtriert und weiter kühl aufbewahrt.

Ergebnis: Mit ätherischer HCl-Lösung läßt sich aus  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  eine bei tiefer Temperatur stabile Tetrathio-phorsäure-Lösung darstellen. Bei Erwärmung tritt allerdings Schwefelabscheidung und  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung ein.

#### Versuch 95

Zweck: Bestimmung des Verhältnisses von P : S in der Lösung.

Durchführung: In je 1 ml der ätherischen Lösung aus Versuch 94 wurden getrennt Phosphor und Schwefel bestimmt.

Phosphorbestimmung:

Aus 1 ml wurden 17,2 mg  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , das sind 4,8 mg P ermittelt.

Schwefelbestimmung:

durch jodometrische Titration nach der Gleichung:



1 ml 0,1 n Jod entspricht dabei 0,5061 mg  $\text{H}_3\text{PS}_4$ .

Für 1 ml Lösung wurde ein Jodverbrauch von 39,05 ml festgestellt, das sind 19,7 mg S.

Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel = 1 : 3,96

Ergebnis: In der ätherischen Lösung sind 25 mg  $\text{H}_3\text{PS}_4$  pro ml Lösung enthalten.

b) Umsetzung mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$

Versuch 96

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PS}_4$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Äther als Lösungsmittel.

Durchführung: Theoretisch sind 2 Moleküle  $\text{H}_3\text{PS}_4$  mit 3 Molekülen  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  umzusetzen. Es wurden 57 ml ätherische Lösung aus Versuch 95 eingesetzt. Darin waren 1,425 g  $\text{H}_3\text{PS}_4$  enthalten. Bei  $-78^\circ$  wurde unter Rühren eine Lösung von 1,05 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in 10 ml Äther langsam zugetropft. Dabei bildete sich ein hellgelber Niederschlag. Nach etwa 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt (HCl-Entwicklung) und weitere 3 Stunden gerührt. Sodann wird die gebildete Substanz abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PS}_4$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurde eine hellgelbe plastische Substanz gebildet.

Versuch 97

Zweck: Untersuchung der in Versuch 96 gebildeten plastischen Substanz.

Durchführung: Das Produkt wurde zuerst einige Stunden mit  $\text{CS}_2$  extrahiert, um sowohl Schwefel oder  $\text{P}_2\text{S}_5$ , das ebenfalls in  $\text{CS}_2$  löslich ist, abzutrennen. Nach 6 Stunden hatten sich aber nur Spuren von Schwefel gelöst. Das Produkt selbst blieb ungelöst in der Extraktionshülse zurück.

Lösungsversuche mit anderen organischen Mitteln blieben ebenso erfolglos. Auch in Wasser und schwachen Säuren war das Produkt nicht löslich. Dagegen wurde es mit Laugen angegriffen. In der Lösung konnte starke Sulfidfällung (mit Silbernitrat) und Phosphatfällung (mit Ammoniummolybdat) festgestellt werden. Beim Kochen mit starken Laugen war nach einiger Zeit sämtliche Substanz in Lösung gegangen. Die qualitative Untersuchung ergab wieder Sulfid und Phosphat. Chlo-

rid konnte nur in geringen Spuren als leichte Trübung mit Silbernitrat festgestellt werden.

Bei der Schmelzpunkthbestimmung trat bei etwa  $220^{\circ}$  Schmelzen unter Aufblähen ein. Erst bei  $240^{\circ}$  war sämtliche Substanz geschmolzen. (Zum Vergleich schmilzt  $P_4S_{10}$  bei  $290^{\circ}C$ ).

Das Produkt riecht leicht nach Schwefelwasserstoff. Beim Stehen im verschlossenen Gefäß hatte sich die zähe Substanz nach 3 Wochen noch nicht bemerkbar verändert. Beim Stehen an der Luft wurde es zerfließlich.

Ergebnis: Nach den qualitativen Untersuchungen kann es sich bei dem entstandenen Produkt nicht um  $P_4S_{10}$  oder ein anderes schon bekanntes Phosphorsulfid handeln.

#### Versuch 98

Zweck: Quantitative Untersuchung der Substanz.

Durchführung:

Phosphorbestimmung:

Einwage:  $Mg_2P_2O_7$  gef.: P gef.: P gef. in %:  
98,7 mg 14,9 mg . 2,5 10,35 mg 10,5

b) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $BaSO_4$  gef.: S gef.: S gef. in %:  
98,7 mg 128,6 mg . 5 88,0 mg 98,5

c) Chloridbestimmung:

Leichte Trübung mit  $AgNO_3$ -Lösung. Quantitativ etwa 0,5 %.

d) Atomverhältnis P : S wie 1 : 8,25

Ergebnis: Das in Versuch 96 erhaltene Produkt hat die Zusammensetzung  $PS_{8,25}$ , wobei noch etwa 0,5 % Chlor enthalten sind.

#### Versuch 99

Zweck: Wiederholung der Versuche 96 bei  $-20^{\circ}C$ .

Durchführung: 1,6 g  $H_3PS_4$  in 55 ml Äther wurden auf  $-20^{\circ}$  erwärmt und unter Rühren dann 1,2 g  $S_2Cl_2$  in 20 ml Äther langsam zugetropft. Nach etwa zwei Stunden wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere zwei Stunden gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsge-

misches geschah dann wie in Versuch 96.

Ergebnis: Auch noch bei  $-20^{\circ}$  erhält man ein plastisches gelbes Produkt aus  $\text{H}_3\text{PS}_4$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

#### Versuch 100

Zweck: Quantitative Untersuchung des Produktes aus Versuch 99.

Durchführung: Nachdem das Produkt etwa 5 Stunden mit trockenem  $\text{CS}_2$  extrahiert worden war, wurde es im Vakuum getrocknet und die quantitative Analyse durchgeführt.

a) Phosphorbestimmung:

Einwage:  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gef.: P gef.: P gef. in %:  
50,9 mg 8,6 mg . 2,5 6,0 mg 11,8

b) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S gef. in %:  
50,9 mg 64,1 mg . 5 44,0 mg 86,5

c) Chloridbestimmung:

Etwa 0,3 % Cl.

d) Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel = 1 : 7,1

Ergebnis: Bei der Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PS}_4$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}$  (hier ist  $\text{H}_3\text{PS}_4$  in Äther gelöst noch beständig) erhält man ein plastisches Produkt mit dem Atomverhältnis Phosphor zu Schwefel wie 1 : 7,1. Dieses Verhältnis kommt der in Gleichung (49) formulierten Substanz mit der Formel  $(\text{PS}_{7,1})$  sehr nahe.

#### Versuch 101

Zweck: Abbau des Produktes  $(\text{PS}_{7,1})$  mit alkalischer Sulfitlösung.

Durchführung: Eine Probe des Produktes wurde mit 50 ml 4 %-iger Sulfitlösung, zu welcher noch 10 ml 2 n Alkalilauge gegeben worden waren, etwa eine Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit  $\text{CdCO}_3$  aufgeschlämmt und gebildetes CdS abfiltriert. Im Filtrat wurde überschüssiges Sulfit mit Formalinlösung gebunden, mit 2 ml Eisessig angesäuert und schnell mit 0,1 n Jodlösung das entstandene Thiosulfat titriert. Der Rückstand mit dem CdS wurde in schwach essigsaure Jodlösung gegeben und nach einer Stunde überschüssiges

Jod mit 0, 1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Dabei konnte das Sulfid ermittelt werden.

Einwage: Jod f. Thiosulfat: S gef.: S gef. in %: S ther.:

|         |          |         |      |       |
|---------|----------|---------|------|-------|
| 92,5 mg | 13,45 ml | 43,0 mg | 46,5 | 55,7% |
|---------|----------|---------|------|-------|

|         |         |         |      |       |
|---------|---------|---------|------|-------|
| 68,7 mg | 9,87 ml | 31,6 mg | 46,1 | 55,7% |
|---------|---------|---------|------|-------|

Jod f. Sulfid:

|         |         |         |      |       |
|---------|---------|---------|------|-------|
| 92,5 mg | 19,4 ml | 31,1 mg | 33,7 | 30,8% |
|---------|---------|---------|------|-------|

|         |         |         |      |       |
|---------|---------|---------|------|-------|
| 68,7 mg | 14,7 ml | 23,5 mg | 34,2 | 30,8% |
|---------|---------|---------|------|-------|

Ergebnis: Beim Abbau von ( $\text{PS}_{7,1}$ ) mit alkalischer Sulfid-  
lösung wurden zwar bei verschiedenen Einwägen gleiche  
Ergebnisse erhalten, aus den ermittelten Werten läßt  
sich jedoch kein genauer Rückschluß auf die Struktur  
der Phosphorpolysulfide ziehen. Aus der Bildung von  
Thiosulfat neben Sulfid läßt sich lediglich das Vor-  
handensein von Schwefelketten überhaupt nachweisen.

### c) Umsetzung mit $\text{SCl}_2$

#### Versuch 102

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_3\text{PS}_4$  mit  $\text{SCl}_2$  in Äther als Lösungs-  
mittel.

Durchführung: In einem Kolben mit Rührer wurde eine Lösung  
von 1,63 g  $\text{H}_3\text{PS}_4$  in 60 ml Äther auf  $-20^\circ$  abgekühlt.  
Unter Rühren wurde dann langsam eine Lösung von  
0,96 ml  $\text{SCl}_2$  in 10 ml Äther zugetropft. Das Molver-  
hältnis von Tetrathiosphorsäure zu Chlorsulfan  
betrug damit streng nach der Gleichung (55) 2 : 3.  
Beim Zutropfen von der Sulfanlösung fiel wieder ein  
hellgelber Niederschlag aus. Die weitere Aufarbeitung  
geschah wie bei der Umsetzung mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Versuch 96.  
Das erhaltene Produkt hatte auch dasselbe Aussehen  
und die gleichen Eigenschaften wie ( $\text{PS}_7$ ).

Ergebnis: Auch mit Schwefeldichlorid wird ein gelbes, etwas  
plastisches Produkt gewonnen.

#### Versuch 103

Zweck: Quantitative Untersuchung des Produktes aus Versuch 102.

Durchführung: Nachdem die Substanz wieder einige Stunden im  
Vakuum getrocknet worden war, wurde sie der quantita-

tiven Analyse unterworfen.

a) Phosphorbestimmung:

Einwage:  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gef.: P gef.: P gef. in %:

81,4 mg    16,8 mg . 2,5    11,7 mg    14,4

b) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S gef. in %:

81,4 mg    101,1 mg . 5    69,5 mg    85,4

c) Chloridbestimmung:

Etwa 0,5 % Cl.

d) Atomverhältnis von Phosphor zu Schwefel = 1 : 5,74.

Ergebnis: Das in Versuch 102 erhaltene Produkt besitzt die Zusammensetzung  $\text{PS}_{5,75}$ . Außer Phosphor und Schwefel sind nur geringe Spuren an Chlor noch enthalten ( etwa 0,5 % ).

#### Versuch 104

Zweck: Untersuchung der Eigenschaften des Produktes  $\text{PS}_{5,75}$ .

Durchführung: Beim Kochen in Natronlauge war das Produkt nach etwa einer Stunde gelöst. In einer qualitativen Analyse konnten Sulfid, Phosphat und Spuren von Chlorid festgestellt werden. Bei etwa  $215^\circ$  trat Schmelzen unter Aufblähen der Substanz ein. Bei etwa  $240^\circ$  war das Produkt vollkommen geschmolzen.

Beim verschlossenen Stehen behielt das Produkt seine feste Plastizität. Ließ man es aber offen stehen, dann wurde die plastische Substanz allmählich zerfließlich.

Ergebnis: Nach den Untersuchungen besteht das Produkt aus einer bisher nicht bekannten Phosphorschwefelverbindung.

#### Versuch 105

Zweck: Untersuchung, ob  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{SCl}_2$  reagiert.

Durchführung: Es wurde eine ätherische, wasserfreie Lösung von Phosphorsäure hergestellt und bei Raumtemperatur eine ätherische Lösung von  $\text{SCl}_2$  zugetropt. Dabei blieb die Lösung im Reaktionskolben vollkommen klar. Das Gemisch wurde zwei Tage stehengelassen und dann der Äther im Vakuum abgezogen. Ebenso wurde das  $\text{SCl}_2$  wieder abdestilliert. Als Rückstand blieb die o-Phosphorsäure.

Ergebnis:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reagiert nicht mit  $\text{SCl}_2$ .

### III. Umsetzungen der Thioarsensäuren mit Chlorsulfanen

#### 1. Reaktion der Monothioarsensäure mit $\text{S}_x\text{Cl}_{2-x}$

##### a) Ausgangsprodukte

#### Versuch 106

Zweck: Darstellung von Monothioarsenat  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  nach JANDER-WENDT<sup>40)</sup>.

Durchführung: 20 g Arsentrioxyd und 24 g Natriumhydroxyd werden in 100 ml Wasser gelöst. Dann gibt man 6,5 g fein gepulverten Schwefel zu und läßt etwa eine Stunde Rückfluß kochen. Danach filtriert man vom Unge- lösten ab und läßt die Lösung eindampfen, bis weiße Nadeln ausfallen.

Ergebnis: Man erhält in guter Ausbeute Natriummonothioarse- nat aus  $\text{As}_2\text{O}_3$ , NaOH und Schwefel.

#### Versuch 107

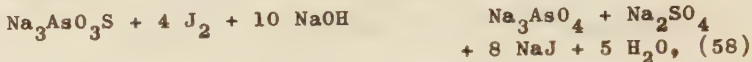
Zweck: Darstellung von Monothioarsensäure in ätherischer Lösung.

Durchführung: 6 ml ätherische HCl-Lösung wurden zusammen mit 50 ml absolutem Äther in einem Kolben mit Rührer und Trockenrohraufsatz auf  $-78^\circ$  abgekühlt. Sodann wurden kleine Portionen von  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  unter Rühren zugegeben, bis die ätherische Lösung kein Chlorid mehr enthält. Das bei der Reaktion frei werdende Kristallwasser wird bei dieser Temperatur sofort aus- gefroren und kann somit keine Hydrolyse bewirken. Die Lösung wird dann mit einer Umkehrfritte filtriert und weiter kühl und trocken aufbewahrt.

Ergebnis: Mit ätherischer HCl läßt sich aus  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  eine bei tiefer Temperatur stabile Monothioarsensäure- Lösung darstellen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt allerdings sofort  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung und Schwe- felabscheidung ein.

### Versuch 108

Zweck: Schwefelbestimmung mit 0,1 n Jodlösung im alkalischen Milieu nach der Gleichung



Durchführung: 1 ml der zu untersuchenden Probe wurde in 30 ml 0,1 n Jodlösung, die mit NaOH versetzt ist, eingetropft. Evtl. können noch 10 ml Aceton als Lösungsvermittler hinzugegeben werden. Nachdem das Gemisch einige Minuten gestanden hat und mit Essigsäure neutralisiert worden war, wurde das überschüssige Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

1 ml Jod entspricht 0,4 mg Schwefel bzw. 2,225 mg  $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$ .

Ergebnis: Mit 0,1 n alkalischer Jodlösung läßt sich der Schwefelgehalt der Monothioarsensäure bestimmen. Im sauren Milieu dagegen macht die Arsensäure aus Kaliumjodidlösung Jod frei, so daß die Reaktion wieder umgekehrt verlaufen würde.

### Versuch 109

Zweck: Graphimetrische Bestimmung von Arsen und Schwefel nebeneinander.

Durchführung: Die zu untersuchende Probe wird in etwa 30 ml 2 n Natronlauge gegeben, der Äther verkocht und mit 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Sodann wird die Lösung eine Stunde gekocht, dann mit HCl angesäuert und überschüssiges Peroxyd vertrieben.

a) Schwefelbestimmung: aus obiger Lösung wird ein bestimmter Teil entnommen und mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung das Sulfat gefällt, filtriert, gegläht und gewogen.

1 mg  $\text{BaSO}_4$  entspricht 0,1374 mg Schwefel.

b) Arsenbestimmung: aus obiger Lösung wird derselbe Anteil wie bei der Schwefelbestimmung entnommen, mit  $\text{MgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und zur Fällung des  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$  ammoniakalisch gemacht. Der Niederschlag wird dann filtriert, gegläht und als  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  gewogen.

1 mg  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  entspricht 0,4826 mg Arsen.

Ergebnis: Arsen und Schwefel können aus derselben Lösung als Bariumsulfat und Magnesiumpyroarsenat bestimmt werden.

#### Versuch 110

Zweck: Untersuchung des Verhältnisses von Arsen zu Schwefel in der ätherischen Lösung aus Versuch 107.

Durchführung: Die graphimetrische Bestimmung wurde wie in Versuch 109 beschrieben durchgeführt.

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.:  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  gef.:  
5 ml 229,6 mg = 31,7 mg S 153,1 mg = 749mg Arsen  
Das Atomverhältnis von Schwefel zu Arsen beträgt demnach 1,002 : 1.

Ergebnis: Das Atomverhältnis von Arsen zu Schwefel in der ätherischen Lösung von Monothioarsensäure beträgt 1 : 1,002.

#### b) Umsetzung von $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$ mit $\text{S}_2\text{Cl}_2$

#### Versuch 111

Zweck: Umsetzung von  $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Äther als Lösungsmittel.

Durchführung: 33 ml ätherische Monothioarsensäurelösung, die 780 mg  $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$  enthielten ( pro ml Lösung 23,6 mg ), wurden mit 0,2 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in 10 ml Äther gelöst bei einer Temperatur von  $-78^\circ$  unter Rühren versetzt. Beim Zutropfen der Chlorsulfanlösung schied sich schnell ein flockiger gelber Niederschlag aus. Nachdem die Umsetzung beendet worden war, wurde abfiltriert und der Rückstand getrocknet. Beim Erwärmen des Filtrats auf Raumtemperatur schied sich HCl als Gas ab.

Ergebnis: Bei der Reaktion von  $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei  $-75^\circ$  entstand ein gelbes pulvriges Produkt.

#### Versuch 112

Zweck: Untersuchung des gelben Rückstandes aus Versuch 111.

Durchführung: Eine Probe der gelben Substanz wurde zum Teil mit Erfolg in Schwefelkohlenstoff gelöst. Zur weiteren

Untersuchung wurde eine Probe mit Salpetersäure gekocht und qualitativ auf  $\text{AsO}_4^{3-}$  geprüft. Mit Ammoniummolybdat konnte eine Fällung beobachtet werden. Die quantitative Untersuchung geschah durch Oxydation der Substanz in der Wurzschmitt-Bombe.

a) Schwefelbestimmung:

|          |                       |                |
|----------|-----------------------|----------------|
| Einwage: | $\text{BaSO}_4$ gef.: | S gef.:        |
| 114,3 mg | 223,1 mg . 2,5        | 75,5 mg = 67 % |

b) Arsenbestimmung:

|          |                                          |                |
|----------|------------------------------------------|----------------|
| Einwage: | $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ gef.: | As gef.:       |
| 114,3 mg | 23,8 mg . 2,5                            | 28,7 mg = 25 % |

c) Atomverhältnis von Arsen zu Schwefel = 1 : 6,2

Ergebnis: Auf Grund der Untersuchung handelt es sich bei dem in Versuch 111 erhaltenen Niederschlag um ein Gemisch aus Schwefel und Arsenpentasulfid.

Versuch 113

Zweck: Untersuchung des Filtrats aus Versuch 111

Durchführung: 5 ml des Filtrats wurden wie in Versuch 109 beschrieben mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Die qualitative Analyse mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ergab  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Fällung.

|                       |         |                                          |          |
|-----------------------|---------|------------------------------------------|----------|
| $\text{BaSO}_4$ gef.: | S gef.: | $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ gef.: | As gef.: |
| 44,7 mg               | 6,2 mg  | 44,7 mg                                  | 21,5 mg  |

Atomverhältnis Schwefel zu Arsen = 1 : 1,5.

Ergebnis: Im Filtrat befinden sich noch Sulfidschwefel und Arsenat im Verhältnis 1 : 1,5. Es ist somit das Verhältnis von Arsen zu Schwefel, wie es in der eingesetzten Monothioarsensäure vorlag, zugunsten des Arsens verschoben worden.

Versuch 114

Zweck: Umsetzung von Natriummonothioarsenat mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nach dem Verfahren von M. Goehring zur Herstellung von Kaliumhexathionat.

Durchführung: 0,8 ml (10 mMol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurden in 10 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und in eine Weihalsflasche von etwa 150 ml gegeben. Die Lösung wurde dann auf  $-20^\circ$  abgekühlt. Getrennt wurde eine weitere Lösung von 8,8 g (20 mMol)

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Wasser bereitet. Ferner wurden noch 8 ml halbkonzentrierte Salzsäure auf  $-20^\circ$  abgekühlt. Nun wurden Thioarsenat- und Salzsäurelösung in einem Guß zu der  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gegeben. Das Gemisch wurde schnell kräftig geschüttelt. Dabei bildete sich ein gelber Niederschlag. Nach etwa 5 Minuten wurde die wässrige Schicht abgetrennt und filtriert. Das Filtrat wurde dann unter äußerer Kühlung mit Kalilauge neutralisiert und im Vakuum eingeeengt. Dabei blieb ein weißer Rückstand.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ -Lösung in wässriger  $\text{HCl}$ -Lösung wurden zwei verschiedene Produkte, ein gelbes und ein weißes erhalten.

#### Versuch 115

Zweck: Untersuchung des weißen Rückstandes aus Versuch 114

Durchführung: Eine Probe der Substanz wurde in Salpetersäure gelöst und mit Erfolg auf Arsenat qualitativ geprüft. Ebenso wurde eine Probe in Wasser gelöst und mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzt. Dabei trat die charakteristische Thiosulfatfällung ein. Ferner wurde noch mit Erfolg auf Chlorid geprüft.

Eine quantitative Verhältnisanalyse von Arsen zu Schwefel ergab folgende Werte:

|          |                       |         |                                          |          |
|----------|-----------------------|---------|------------------------------------------|----------|
| Einwage: | $\text{BaSO}_4$ gef.: | S gef.: | $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ gef.: | As gef.: |
|          | 121,7 mg              | 30,6 mg | 4,2 mg                                   | 58,0 mg  |
|          |                       |         |                                          | 27,4 mg  |

Atomverhältnis Arsen zu Schwefel = 1 : 0,36.

Ergebnis: Der Rückstand enthält kein oder nur Spuren von  $(\text{Na}_2\text{O}_3\text{As})_2\text{S}_4$ .

#### Versuch 116

Zweck: Untersuchung des gelben Produktes aus Versuch 114

Durchführung: Die qualitative Untersuchung ergab nur Schwefel neben Spuren von Chlorid, aber kein Arsenat.

Die quantitative Schwefelbestimmung ergab zu 92,5 % Schwefel.

Ergebnis: Bei dem gelben Produkt handelt es sich hauptsächlich um ausgefallenen Schwefel.

## 2. Reaktionen der Tetrathioarsensäure mit $S_2Cl_2$

### a) Ausgangssubstanzen

#### Versuch 117

Zweck: Darstellung von  $Na_3AsS_4 \cdot 8 H_2O$  nach JANDER-WENDT<sup>41)</sup>.

Durchführung: 20 g  $As_2O_3$  werden in Natronlauge gelöst. Nachdem die Lösung stark angesäuert worden ist, wird einige Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das erhaltene Sulfid wird in einer Lösung von  $Na_2S$  und  $NaOH$  mit 6,4 g Schwefel in der Wärme gelöst, filtriert und eingedampft, bis sich eine Kristallhaut bildet. In der Kälte kristallisiert dann  $Na_3AsS_4 \cdot 8 H_2O$  aus. Das Salz wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ergebnis: Man erhält nach der Gleichung



#### Versuch 118

Zweck: Darstellung einer ätherischen Lösung von  $H_3AsS_4$ .

Durchführung: 3 ml konz. ätherische  $HCl$ -Lösung wurden in 80 ml Äther gelöst und in einer Falle mit Rührer im Petrolätherbad mit Trockeneis auf  $-100^\circ$  abgekühlt. Unter Rühren wurde dann  $Na_3AsS_4$  in kleinen Anteilen zugesetzt, bis die Lösung chloridfrei war. In der Kälte wurde dann mit einer Umkehrfritte abfiltriert. Die erhaltene ätherische Lösung von  $H_3AsS_4$  wurde bei  $-100^\circ$  aufbewahrt, dabei trat allmählich Trübung der anfangs klaren Lösung ein.

Ergebnis: Bei  $-100^\circ$  kann  $H_3AsS_4$  in ätherischer Lösung dargestellt werden.

### b) Umsetzung von $H_3AsS_4$ mit $S_2Cl_2$

#### Versuch 119

Zweck: Umsetzung von  $H_3AsS_4$  mit  $S_2Cl_2$ .

Durchführung: In einem Kolben mit Rührer wurde eine Lösung

von 1,87 g  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  in 55 ml Äther auf  $-100^\circ$  gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 1,1 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in 20 ml Äther, ebenfalls auf  $-100^\circ$  gekühlt, zugetropft. Das Molverhältnis von  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  zu  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  betrug dabei nach Gleichung(61) 2 : 3 . Beim Zutropfen fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach beendeter Reaktion abfiltriert und getrocknet wurde.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Tetrathioarsensäure mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurde ein gelbes Produkt erhalten.

### Versuch 120

Zweck: Untersuchung des Produktes aus Versuch 119.

Durchführung: Eine Probe wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Nach drei Stunden war fast alle Festsubstanz gelöst. Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:  
a) Schwefelbestimmung:

Einwage:  $\text{BaSO}_4$  gef.: S gef.: S gef. in %:

91,2 mg    92,5 mg . 5    63,5 mg            69,7

b) Arsenbestimmung:

Einwage:  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  gef.: As gef.: As gef. in %:

91,2 mg    13,9 mg . 2,5    16,8 mg            184

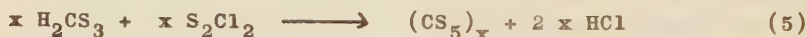
c) Atomverhältnis von Arsen zu Schwefel = 1 : 3,65

Ergebnis: Das Produkt aus der Umsetzung von Versuch 119 war aus einem Gemisch aus Arsensulfid  $\text{As}_2\text{S}_5$  und Schwefel zusammengesetzt.

# D. Z U S A M M E N F A S S U N G

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Umsetzung von an Schwefel gebundenem Chlor mit an Schwefel gebundenem Wasserstoff unter HCl-Entwicklung und Bildung einer S-S-Bindung mit Schwefelchloriden und freien Thiosäuren durchzuführen.

Freie Trithiokohlensäure  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , die aus ihrem Bariumsalz in verhältnismäßig guten Ausbeuten zugänglich und auch verhältnismäßig beständig ist, reagiert in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform und Diäthyläther, mit stöchiometrischen Mengen Dischwefeldichlorid nach

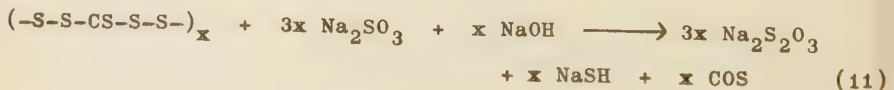


bereits bei tiefen Temperaturen unter Ausbildung von Chlorwasserstoff und einer polymeren Kohlenstoff-Schwefel-Verbindung, die als oranges Pulver aus dem Lösungsmittel ausfällt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wird dieses zunächst pulverige Produkt plastisch. Die Analysen zeigten, daß die Verbindung der ungefähren Bruttozusammensetzung  $(\text{CS}_5)_x$  noch etwas Chlor und Wasserstoff enthält. Es handelt sich dabei, wie sich aus dem Chlorgehalt errechnen läßt, um eine Kette aus etwa 5 (-S-S-CS-S-S-) -Einheiten, deren Enden mit Chlor bzw. Wasserstoff abgesättigt sind. Die Veränderung beim Erwärmen auf Raumtemperatur wird durch weitere Kondensation bewirkt.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, vor allem durch Veränderung der Reaktionszeit und Erhöhung der Reaktionstemperatur im organischen Lösungsmittel, gelang es aber, die Verbindung  $(\text{CS}_5)_x$  in ca. 90 %iger Ausbeute in Form eines orangeroten, bei Raumtemperatur sehr stabilen Produktes zu gewinnen.

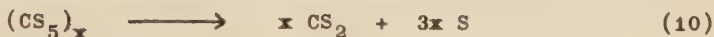
Wegen der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln konnte die Molekülgröße der offensichtlich hochpolymeren Körper nicht ermittelt werden.

Die chemische Analyse, das IR-Spektrum und der Sulfitabbau, der nach



verläuft, beweisen eindeutig, daß der neue Stoff aus vielen (-S-S-CS-S-S-)-Einheiten aufgebaut ist.

$(CS_5)_x$  ist gegen Wasser und Säuren sehr beständig und selbst Laugen greifen es nur langsam an. Beim Erwärmen zerfällt die Verbindung von etwa  $150^\circ C$  ab in elementaren Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Bei etwa  $200^\circ C$  ist der nach Gleichung



verlaufende Zerfall quantitativ beendet.

Niedermolekulare ringförmige Verbindungen der Bruttozusammensetzung  $(CS_5)_a$  wie sie theoretisch denkbar sind, konnten auch bei starker Verdünnung der Reaktionspartner nie erhalten werden.

Völlig analog dem Dischwefeldichlorid reagiert unter entsprechenden Bedingungen Monoschwefeldichlorid  $SCl_2$  mit freier Trithiokohlensäure, wobei nach



ein polymerer Körper der Bruttozusammensetzung  $(CS_4)_x$  entsteht. Diese Verbindung, die aus vielen (-S-S-CS-S-)-Einheiten aufgebaut ist, fällt wieder als orange gefärbte polymere Substanz an, deren Zusammensetzung mit Ausnahme des Molekulargewichts eindeutig ermittelt werden konnte. Sie ist ebenso beständig wie das oben beschriebene  $(CS_5)_x$  und zerfällt beim Erwärmen wieder oberhalb  $150^\circ C$  quantitativ in Schwefelkohlenstoff und elementaren Schwefel.

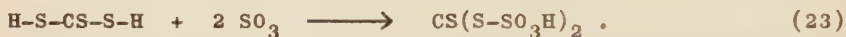
Thionylchlorid reagiert ebenfalls mit der Trithiokohlensäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Dabei reagiert allerdings der am Schwefel noch gebundene Sauerstoff mit Trithiokohlensäure bzw. mit daraus gebildetem Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser, so daß als Reaktionsprodukt dieser Umsetzung das schon aus  $SCl_2$  und  $H_2CS_3$  gewonnene polymere  $(CS_4)_x$ ,  $HCl$  und  $H_2O$  entstehen.

Sulfurylchlorid bildet mit Trithiokohlensäure ebenfalls Chlorwasserstoff und eine polymere Verbindung der Summenformel  $(CS_4O)_x$ . Bei dieser Umsetzung wird also nur die Hälfte des Sauerstoffs als Wasser gebunden.

Chlorsulfonsäure und freie Trithiokohlensäure bilden unter geeigneten Bedingungen nach



Chlorwasserstoff und die bis jetzt unbekannte Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure. Diese neue Verbindung läßt sich als öliges Addukt an Chlorsulfonsäure isolieren, dem die Zusammensetzung  $\text{CS(S}_2\text{O}_3\text{H)}_2 \cdot \text{ClSO}_3\text{H}$  zukommt. Unter Feuchtigkeitsausschluß ist die Säure bei Zimmertemperatur einige Zeit beständig, während sie durch Spuren von Wasser oder durch Erwärmung rasch zersetzt wird. Trithiokohlensäure-di-Sulfonsäure kann auch durch Anlagerung von Schwefeltrioxyd an Trithiokohlensäure in Chloroform erhalten werden nach



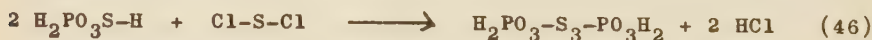
Sie lagert leicht weiteres  $\text{SO}_3$  an und fällt dann als öliges Produkt der Zusammensetzung  $\text{CS(S}_2\text{O}_3\text{H)}_2 \cdot 2 \text{SO}_3$  an.

Freie Monothiophosphorsäure reagiert entsprechend der Thiokohlensäure ebenfalls mit Dischwefeldichlorid in organischen Lösungsmitteln unter Chlorwasserstoff-Abspaltung. Da die als Ausgangsmaterial verwendete Säure nur eine S-H-Gruppe trägt, entstehen dabei zwangsläufig niedermolekulare Produkte. Man erhält bei der Umsetzung nach



die Tetrasulfandiphosphonsäure als ersten Vertreter der neuen Klasse von Sulfan-Phosphonsäuren.

Völlig analog reagiert auch Monoschwefeldichlorid, wobei nach

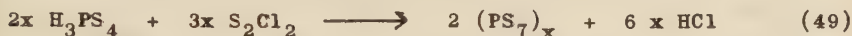


die Trisulfandiphosphonsäure entsteht.

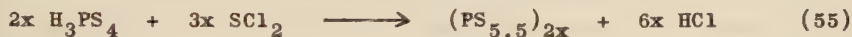
Beide Säuren fallen zunächst als Diätherate an, die aber bei Zimmertemperatur im Vakuum leicht vom Äther befreit werden können. Dabei bleiben die Säuren als farblose Öle zurück, die unter Luftabschluß beständig sind, an der Luft aber langsam zerfallen. Sie lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln und auch in

Wasser. Die wässrigen Lösungen sind zwar nur kurze Zeit beständig, doch lassen sich aus ihnen bei raschem Arbeiten die Bariumsalze  $(\text{BaPO}_3)_2\text{S}_3$  und  $(\text{BaPO}_3)_2\text{S}_4$  in reiner Form isolieren.

Freie Tetrathiosphosphorsäure reagiert, da sie ja drei kondensationsfähige S-H-Gruppen enthält, mit Schwefelchloriden wieder unter Bildung hochpolymerer Körper. Es entsteht mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nach



das neue Phosphorpolysulfid  $(\text{PS}_7)_x$  und aus  $\text{SCl}_2$  nach



das hochpolymere  $(\text{PS}_{5,5})_x$ .

Diese Verbindungen fallen als hellgelb gefärbte, leicht plastische Produkte an, die in organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich sind, von wässrigen Laugen aber langsam zersetzt werden. Sie sind unter Luftabschluß bei Zimmertemperatur unverändert haltbar. Durch den Sulfitabbau wird die Kettenstruktur der zwischen die Phosphoratome eingebauten Schwefelatome bewiesen.

E. L I T E R A T U R

- 1) W.C. ZEISS, Schweigers Journ. f. Chem. u. Phys. 41, 108 (1824).
- 2) J.J. BERZELIUS, Ann. d. Phys. 6, 450 (1826).
- 3) A. HUSEMANN, Ann. 123, 67 (1862).
- 4) I.G. O'DONOGHUE und Z. KAHAN, J. Chem. Soc. 89, 1812 (1906).
- 5) D. TWISS, Am. Chem. Soc. 49, 491 (1927).
- 6) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie  
Seite 512 (1954).
- 7) M. SCHMIDT und G. TALSKY, Ber. 90, 1673 - 86 (1957).
- 8) D.W. SCOTT und J.P.MC. CULLUOGH, J. Am. Chem. Soc. 80, 3554 -  
58 (1958).
- 9) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie  
Seite 288 (1954).
- 10) L.J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules I,  
Seite 292 (London 1954).
- 11) G. BILLITZ und K. HEUMANN, Ber. 16, 483 (1883).
- 12) H.E. ARMSTRONG, J. prakt. Chem. 2, 244 - 62 (1870).
- 13) C. SCHULTZ - SELLOCK, Pogg. Ann. 139, 484 (1870).
- 14) P. BAUMGARTEN, Ber. 72, 555 (1939).
- 15) R. GERSTL, Ber. 3, 730 (1870).
- 16) H.E. ARMSTRONG, Ber. 2, 712 (1869).
- 17) C. SCHULTZ-SELLOCK, Pogg. Ann. 139, 485 (1870).
- 18) A. GEUTHER, Lieb. Ann. 109, 72 (1859).
- 19) W.A. ROTH und K. SCHEEL, Phys. Chem. Tabellen v. Landolt-  
Börnstein, Seite 1426 (Berlin 1923) und  
Seite 2667 (Berlin 1936).
- 20) J.J. BERZELIUS, Ann. 46, 129 und 251 (1843).
- 21) H. ROSE, Pogg. Ann. 24, 312 (1843).
- 22) M.A. WURTZ, Ann. de Chim. et Phys. 2C, 472 (1847).
- 23) A. MICHAELIS, Ber. 5, 5 (1872).
- 24) C. KUBIERSCHKY, J. prakt. Chem. (2) 31, 93 (1885).
- 25) E. GLATZEL, Z. anorg. Chem. 4, 1861 (1893).
- 26) A. STOCK, Ber. 39, 1967 (1906) und  
36, 899 (1903).
- 27) R. KLEMENT, Z. anorg. Chem. 253, 237 - 48 (1947).
- 28) M. SCHMIDT, Z. anorg. Chem. 289, 141 (1957).
- 29) K. RESCH, Diplomarbeit Univ. München 1957.

- 30) L. MALATESTA, Gassetta Chim. Italiana 81, 596 (1951).
- 31) M. GOEHRING und U. FELDMANN, Z. anorg. Chem. 257, 226 (1948).
- 32) E. ZINTL und A. BERTRAM, Z. anorg. Chem. 245, 16 (1940).
- 33) E. GLATZEL, Z. anorg. Chem. 44, 65 (1905).
- 34) C. BONQUET und A. CLOEZ, Ann. de Chim. et Phys. 13, 44 (1845).
- 35) L.W. MC. CAY, Ber. 32, 2471 (1899).
- 36) K. PREIS, Lieb. Ann. 257, 184 (1890).
- 37) L.W. MC. CAY, Ber. 32, 2474 (1899).
- 38) C.F. NILSON, J. prakt. Chem. (2) 14, 145 - 72 (1876).
- 39) L.W. MC. CAY, Z. anorg. Chem. 34, 728 (1895).
- 40) G. JANDER und H. WENDT, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. 194 (Stuttgart 1952).
- 41) G. JANDER und H. WENDT, ibid.

## L e b e n s l a u f

Ich wurde am 4. Juli 1931 als einziger Sohn des Versicherungsbeamten Franz Rankl und seiner Ehefrau Therese, geborene Lögl, in München geboren und auf den Namen Franz Joseph getauft.

Von 1937 bis 1942 besuchte ich die Volksschule an der Haimhauserstraße in München. Hierauf trat ich in das Alte Realgymnasium in München über, wo ich im Jahre 1951 nach der 9. Klasse die Reifeprüfung ablegte.

Seit dem Wintersemester 1951/52 bin ich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München immatrikuliert. Ich legte im Juli 1955 das Diplom-Vorexamen und im November 1957 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. In der Zeit von Dezember 1957 bis Mai 1960 führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit durch.



